N° d'ordre : 41

T H E S E

présentée à

L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE

pour obtenir le grade de

Docteur de Spécialité

par

Hermes NOGUERA

Licenciado en quimica de la Universidad Central de VENEZUELA

ETUDE DE L'OXYDATION DE L'ALLIAGE Hf-27 Ta
CARACTERISATION DES COUCHES D'OXYDES

Soutenue le 20 Février 1979 devant la Commission d'Examen.

MM.	F. DABOSI	Président
	G. CONSTANT	Examinateur
	J.C. COLSON	"
	J. DEBUIGNE	"

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A Monsieur le Professeur DABOSI qui m'a accueilli dans son Laboratoire, j'adresse l'expression de ma gratitude pour la confiance qu'il m'a témoignée, les conseils et les encouragements qu'il m'a prodigués. Il a assuré une grande part de ma formation scientifique et je souhaite vivement qu'il juge ce travail digne de l'enseignement qu'il m'a dispensé. Je le prie de trouver ici l'expression de ma respectueuse reconnaissance pour m'avoir fait l'honneur de présider mon Jury de Thèse.

Monsieur le Professeur CONSTANT, a également participé à ma formation scientifique. Il a bien voulu accepter de participer au Jury de cette Thèse, je l'en remercie vivement.

Monsieur le Professeur COLSON de l'Université de DIJON et Monsieur le Professeur DEBUIGNE de l'I.N.S.A. de RENNES ont accepté également de participer à mon Jury de Thèse. Qu'il me soit permis de leur exprimer toute ma gratitude.

J'adresse mes remerciements à Monsieur PIERAGGI qui a dirigé mon travail avec beaucoup de gentillesse et d'efficacité, pour les conseils dont il m'a fait bénéficier : ses suggestions et critiques ont été particulièrement constructives pour la rédaction de cette Thèse.

Je remercie également tous mes Camarades et Amis du Laboratoire pour leur aide amicale.

Je ne saurais oublier : Mesdames POUJARDIEU et LAFONT pour l'aide qu'elles m'ont apportée au cours de ce travail, Mademoiselle ESPLENDIU et Monsieur PECH qui ont largement contribué à la réalisation matérielle de cette Thèse. Je ne sais leur dire combien j'ai apprécié cette collaboration amicale et spontanée.

Enfin, je désire exprimer ma reconnaissance au Gouvernement du VENEZUELA - mon Pays - qui, à travers le Ministère de l'Education, m'a accordé l'aide financière qui a permis mes études en FRANCE et la réalisation de cette Thèse.

à ma Mère

à mes Frères et Soeurs

à Mariana

à tous mes Chers Amis

P L A N

INTRODUCTION

Chapitre I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I-1- Caractéristiques structurales du hafnium et du tantale.

I-1-1- Hafnium

I-1-2- Tantale

I-1-3- Diagramme de phases Hf-Ta

I-2- Systèmes hafnium-oxygène et tantale-oxygène.

I-2-1- Système hafnium-oxygène

I-2-2- Système tantale-oxygène

I-2-3- Système Hf-Ta-O

I-3- Oxydation des alliages Hf-Ta et Hf-Nb

Chapitre II : ETUDE DU SYSTEME HfO_2 - Ta_2O_5

II-1- Techniques et méthodes expérimentales

II-1-1- Produits de départ

II-1-2- Préparation des échantillons

II-1-3- Diffraction des rayons X

II-2- Résultats

II-2-1- Recristallisation de la hafnone

II-2-2- Solubilité de l'oxyde de tantale Ta_2O_5 dans l'oxyde de hafnium HfO_2

II-2-3- Mise en évidence de l'oxyde mixte 6 HfO_2 - Ta_2O_5

II-2-4- Etude de la cinétique de formation de l'oxyde mixte 6 HfO_2 - Ta_2O_5

II-3- Discussion et interprétation des résultats.

Chapitre III : ETUDE CINETIQUE DE L'OXYDATION D'UN ALLIAGE Hf-27 Ta.

III-1- Matériaux et méthodes expérimentales

III-1-1- Matériaux

III-1-2- Méthodes expérimentales

III-2- Résultats expérimentaux

III-2-1- Etude cinétique

III-3- Discussion des résultats

Chapitre IV : ETUDES STRUCTURALES ET MECANISMES DE L'OXYDATION DE L'ALLIAGE Hf-27 Ta.

IV-1- Caractérisation des couches d'oxydation

IV-1-1- Méthodes expérimentales

IV-1-2- Résultats

IV-2- Diffusion de l'oxygène

IV-2-1- Méthodes expérimentales

IV-2-2- Résultats

IV-3- Oxydation des lames minces

IV-3-1- Méthodes expérimentales

IV-3-2- Résultats

IV-4- Mécanisme de l'oxydation de l'alliage Hf-27 Ta : Interprétation et discussion des résultats.

CONCLUSIONS

INTRODUCTION

La résistance à la corrosion à haute température des matériaux métalliques est généralement liée à la formation d'une couche protectrice qui est, dans la plupart des cas, constituée d'oxydes. Cette couche, formée au cours de l'attaque du matériau, isole celui-ci de l'atmosphère agressive et ralentit sa corrosion.

Schématiquement, le comportement des matériaux métalliques à haute température en atmosphère agressive sera donc fonction d'une part de la stabilité structurale et de la résistance mécanique des matériaux eux-mêmes, d'autre part de la stabilité thermique et mécanique des couches protectrices qui se développent à leur surface.

Les études relatives aux alliages hafnium-tantale ont été entreprises à la suite d'études prospectives prenant en compte ces facteurs et visant à définir des matériaux dont la température d'emploi pourrait être supérieure à 1400° C.

Parmi ces alliages, l'alliage Hf-Ta à 27 % en poids de tantale et les alliages multiconstituants dérivés ont présenté des propriétés suffisamment intéressantes pour en permettre la commercialisation et conduire à de nombreuses études relatives à leurs conditions de mise en oeuvre.

C'est pourquoi, compte tenu du faible nombre d'études consacrées à l'oxydation de ces alliages, nous avons, à la suite des travaux relatifs à l'oxydation du hafnium non allié et des alliages hafnium-cuivre effectués au Laboratoire de Monsieur le Professeur DABOSI, entrepris l'étude de l'oxydation de l'alliage Hf-27 Ta dans l'air.

L'exposé de notre travail comprend quatre parties :

- La première est consacrée à un rappel bibliographique général.
- L'étude du système HfO_2 - Ta_2O_5 dont la connaissance est nécessaire à l'interprétation des résultats constitue la seconde partie.
- La troisième partie est relative à l'étude des cinétiques de l'oxydation à l'air de l'alliage.
- La quatrième partie regroupe l'ensemble des études structurales qui ont permis une compréhension plus détaillée des mécanismes de l'oxydation de l'alliage étudié.

D'ores et déjà, il convient de noter que cette étude a été limitée aux températures comprises entre 700 et 1000° C du fait du comportement particulier de l'alliage étudié qui se caractérise par l'existence d'un maximum prononcé de la vitesse d'oxydation pour une température proche de 850° C. Ce phénomène n'avait pas été observé au cours des travaux antérieurs effectués pour la plupart à des températures supérieures à 1200° C.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce chapitre se divise en trois parties :

- La première est consacrée au rappel des principales caractéristiques structurales du hafnium, du tantale et des alliages hafnium-tantale.

- La seconde partie regroupe les données essentielles relatives d'une part aux systèmes Hf-O et Ta-O, d'autre part aux oxydes HfO_2 et Ta_2O_5 et à leurs combinaisons.

- Enfin, la troisième partie rappelle et résume les principaux travaux relatifs à l'oxydation des alliages hafnium-tantale et hafnium-niobium.
  Ces derniers ont été pris en considération du fait de leur similitude avec les alliages hafnium-tantale.

I-1- CARACTERISTIQUES STRUCTURALES DU HAFNIUM ET DU TANTALE.

I-1-1- *Hafnium*

Le hafnium (numéro atomique 72) appartient au groupe IV A de la classification périodique des éléments. Comme ses homologues - le titane et le zirconium - le hafnium possède deux variétés allotropiques. La variété α de structure hexagonale compacte est stable à basse température ; la variété β, stable à haute température, est cubique centrée. La valeur de la température de transformation actuellement admise est de 1750 ± 20° C ; cette détermination, due à DEARDORFF (1) a été confirmée par diffraction des rayons X à haute température (2). Cette valeur est beaucoup plus élevée que celle du titane (882° C) ou du zirconium (865° C).

La température de fusion de la phase β, déterminée par DEARDORFF et HAYES (3) est égale à 2222 ± 30° C ; cette mesure paraît être la plus sûre.

Les paramètres cristallographiques de la phase α sont, d'après la détermination la plus récente effectuée sur un monocristal de hafnium contenant 2,1 % en poids de Zr (4) :

$$a = 3{,}195 \text{ Å} \qquad c/a = 1{,}582$$
$$c = 5{,}054 \text{ Å}$$

Le paramètre de la phase β cubique centrée a été déterminé en extrapolant jusqu'au hafnium pur la variation du paramètre des solutions solides trempées depuis la phase β. Les principaux éléments d'alliage considérés sont le molybdène (5), le niobium et le tantale ; ces derniers éléments ont fait l'objet de plusieurs études dont les résultats sont repris par CARPENTIER et Coll. (6). Ces études conduisent, à la température ambiante, à la valeur suivante :

$$a = 3{,}545 \text{ Å}$$

La valeur déterminée par diffraction des rayons X à haute température (2) est, pour du hafnium contenant 1,5 % en poids de zirconium :

$$a = 3{,}615 \text{ Å}$$

La valeur de la masse volumique dépend de la teneur en zirconium, elle diminue d'environ 1 % lorsque la teneur en zirconium augmente de 1 %. Les valeurs mesurées sont toutes comprises entre 13,0 et 13,3 g/cm^3, le métal le plus pur conduisant à une valeur de 13,25 g/cm^3 (7).

I-1-2- *Tantale*

Le tantale (numéro atomique 73) appartient au groupe VA de la classification périodique des éléments. Il cristallise dans le système cubique centré ; le paramètre de la maille est très sensible à la présence d'impuretés interstitielles. L'étude de la variation de ce paramètre en fonction de la teneur en interstitiels (8) conduit, par extrapolation à une teneur nulle, à la valeur :

$$a = 3{,}3029 \text{ Å}$$

La masse volumique calculée à partir de ce paramètre vaut 16,67 g/cm^3.

Le tantale est le métal le plus réfractaire après le tungstène ; son point du fusion, mesuré sur un métal contenant 0,2 % d'impuretés, est égal à 2990° C (9).

I-1-3- *Diagramme de phases Hf-Ta*

Le diagramme de phases Hf-Ta a été étudié par ODEN et Coll. (10), et SVECHNIKOV et Coll. (11). Les diagrammes proposés ont une forme analogue mais ils diffèrent par la position des limites des domaines d'existence des phases. La figure 1 représente le diagramme proposé par ODEN et Coll. (10).

Ce diagramme se caractérise par l'existence d'une réaction monotectoïde, à 1050° C et 24 at. % de Ta, qui conduit à la présence d'une zone de demixtion en phase β.

Cependant, CARPENTIER et Coll. (6) n'ont pas pu mettre en évidence la zone de demixtion au cours d'une étude portant sur des matériaux à faible teneur en impuretés. Par ailleurs KAUFMANN et BERNSTEIN (12) obtiennent par le calcul des résultats en bon accord avec ceux de CARPENTIER (6).

I-2- SYSTEMES HAFNIUM-OXYGENE ET TANTALE-OXYGENE

I-2-1- *Système hafnium-oxygène*

Le diagramme de phases hafnium-oxygène a été déterminé par RUDY et STECHER (13) et DOMAGALA et RUH (7). Les diagrammes proposés par ces auteurs sont en bon accord (figure 2 et 3), mis à part le mode de formation de la phase β.

Notamment, les auteurs précédents s'accordent sur les points suivants :

- L'oxygène stabilise la phase α du hafnium. La limite de solubilité de l'oxygène dans cette phase est d'environ 20 atomes %.
- Le seul oxyde thermodynamiquement stable est le bioxyde de hafnium HfO_2.

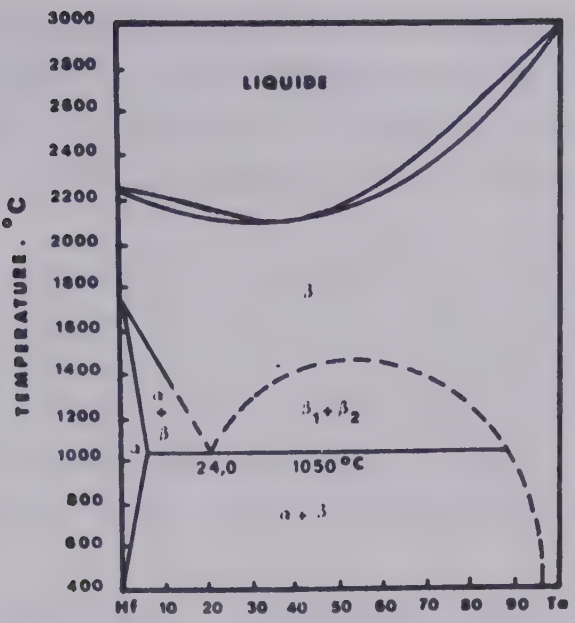


Figure 1 - Diagramme de phase Hf-Ta
d'après ODEN et Coll. (10)

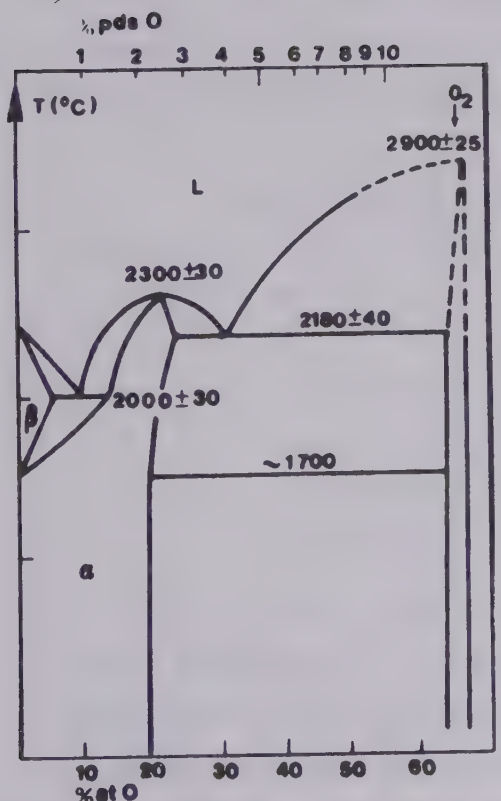


Figure 2 - Diagramme de phase Hf-O
d'après RUDY et STECHER (13)

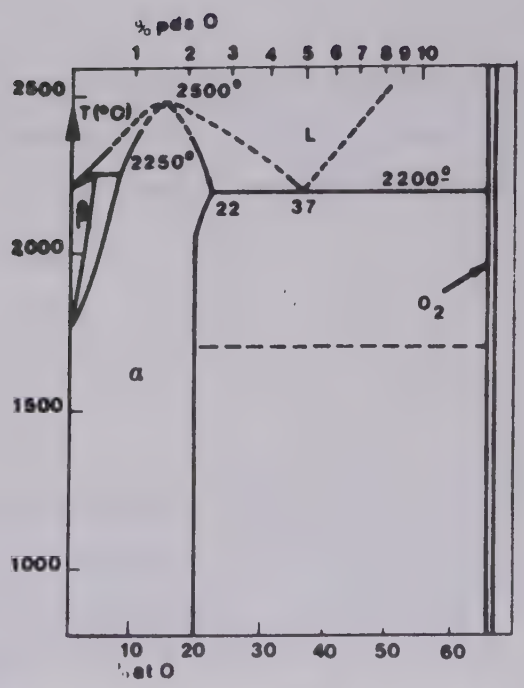


Figure 3 - Diagramme de phase Hf-O
d'après DOMAGALA et RUH (7)

Ces caractéristiques sont confirmées par une étude récente de chercheurs russes (14). Un diagramme de phases tenant compte des différentes variétés allotropiques de l'oxyde de hafnium a été proposé par RUH et PATEL (15) pour le domaine riche en oxyde.

La solubilité de l'oxygène dans le hafnium α a fait l'objet de nombreuses études (13, 7, 16-18). Toutes ont été effectuées au moyen de la diffraction des rayons X en suivant les variations de paramètres de la maille hexagonale des solutions solides Hf-O. Les valeurs de la limite de solubilité sont comprises entre 18,6 et 20,5 at % d'oxygène ; la valeur habituellement retenue est de 20 atomes %.

L'insertion de l'oxygène dans la phase α du hafnium modifie de façon considérable ses propriétés mécaniques. GOODWIN et TROUT (19) et plus récemment STRAW et STOLOFF (20) ont montré que l'insertion de l'oxygène se traduit dans le cas du hafnium polycristallin par une élévation de la limite élastique proportionnelle à la racine carrée de la concentration en oxygène, une plus faible consolidation et une chute très nette de la ductilité ; le faciès de rupture est caractéristique des ruptures par clivage, dès une concentration en oxygène de 1,5 atome % à la température ambiante (20). La microdureté est également très sensible à la présence d'oxygène en insertion (13, 14, 19).

Le bioxyde de hafnium ou hafnone possède plusieurs variétés allotropiques. La forme stable à basse température est de structure monoclinique (groupe spatial $P_{21/C}$). Les paramètres de la maille monoclinique sont :

$$\begin{aligned} a &= 5{,}1156 \text{ Å} \\ b &= 5{,}1722 \text{ Å} \\ c &= 5{,}2948 \text{ Å} \\ \beta &= 99{,}18° \end{aligned} \qquad (21)$$

La forme stable à haute température possède une structure quadratique. Comme dans le cas de la zircone, la transformation s'étend sur un large domaine de température et présente une importante hystéresis (22, 23) ; la température moyenne généralement acceptée est égale à 1750° C.

La température de fusion de la hafnone est de 2900 ± 15° C (13, 7, 24) ; cette valeur très élevée la classe parmi les oxydes les plus réfractaires ; seul l'oxyde de thorium ThO_2 possède une température de fusion plus élevée.

I-2-2- *Système tantale-oxygène*

Du fait de sa complexité, le diagramme de phase Ta-O n'a pas été établi dans le détail. Cependant, quelques caractéristiques semblent bien déterminées :

- le tantale forme également une solution solide d'insertion avec l'oxygène. Cependant, la solubilité de l'oxygène varie fortement avec la température (8, 25-27). La présence d'oxygène en insertion conduit à un accroissement du paramètre de la maille du Ta ; la solubilité est de l'ordre de 5 at % à 1800° K.

- L'oxyde de tantale Ta_2O_5 possède plusieurs variétés polymorphes ; REISMAN et HOLTZBERG (28) ont donné une revue des différents travaux relatifs à la structure des différentes variétés observées. Compte tenu de la diversité des résultats obtenus, il est difficile d'en déduire des conclusions définitives. Toutefois, les résultats les plus probants semblent montrer que la phase stable à haute température Ta_2O_5 α possède une maille quadratique centrée de paramètres

  $a = 3{,}795$ Å
  $c = 35{,}54$ Å

  La phase stable à basse température β possède une maille orthorhombique (29) de paramètres :

  $a = 6{,}20$ Å
  $b = 3{,}66$ Å
  $c = 3{,}89$ Å

De plus, la présence de plusieurs sous-oxydes a été mise en évidence notamment au cours de l'oxydation sous pression réduite du tantale (30).

La température de fusion de l'oxyde α Ta_2O_5 est de 1870 ± 10° C.

Le tableau I réunit quelques-unes des propriétés relatives au hafnium, au tantale et à leurs oxydes HfO_2 et Ta_2O_5.

I-2-3- *Système Hf-Ta-O*

La seule donnée relative au diagramme Hf-Ta-O concerne l'existence d'un oxyde mixte de formule 6 HfO_2 . Ta_2O_5 qui a été observé lors de l'oxydation d'alliages Hf-Ta (31). Par ailleurs, CHAN et JOHNSON (32) indiquent pour cet oxyde mixte une maille orthorhombique de paramètres :

a = 4,91 Å
b = 5,07 Å
c = 5,24 Å

I-3- OXYDATION DES ALLIAGES Hf-Ta ET Hf-Nb

La première étude publiée relative à l'oxydation des alliages Hf-Ta est due à MARNOCH (33). Cet auteur indique que l'alliage Hf-Ta contenant 27 at % de Ta possède les propriétés les plus intéressantes du point de vue de la résistance à l'oxydation. De plus, une très nette amélioration est obtenue à l'aide d'une addition ternaire de molybdène.

BERKOWITZ-MATTUCK et Coll. (34) ont étudié l'oxydation de l'alliage Hf-27 Ta, d'un alliage Hf-20 Ta-2 Mo et d'un alliage Hf-20 Ta-2 Zr entre 1200° et 2100° C. La cinétique d'oxydation serait parabolique dans tout le domaine de température envisagé ; la courbe de variation de la constante de vitesse en fonction de la température présente une anomalie dans un domaine de température correspondant à la transformation monoclinique-quadratique de la hafnone.

VANTHYNE (31) a étudié l'oxydation des alliages binaires Hf-Ta et Hf-Nb et l'influence de diverses additions ternaires et quaternaires afin d'évaluer les possibilités d'emploi de ces alliages à une température comprise entre 1200° et 1650° C pendant une durée de 100 heures au moins. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec un alliage Hf-25 Ta contenant environ 3 % pds de Cr ou 1 % pds d'Al.

TABLEAU I

PROPRIETES	Hf	Ta	HfO_2	Ta_2O_5
Masse moléculaire	178,5	180,9	210,5	441,76
Température de fusion	2222° C	2990° C	2900° C	1870° C
Température de Transformation	1750° C		1750° C	
Densité	13,25 g/cm^3	16,67 g/cm^3	9,68 g/cm^3	8,74 g/cm^3
Volume molaire	en phase α 13,47 cm^3/mole	10,85 cm^3/mole	21,74 cm^3/mole	50,54 cm^3/mole
Structure	hcp a = 3,1956 Å c = 5,0546 Å c/a = 1,582 Å c.c. a = 3,545 Å	c.c. a = 3,3029 Å	Monoclinique a = 5,1156 Å b = 5,1722 Å c = 5,2948 Å β = 99,18° Å	Orthorhombique a = 6,20 Å b = 3,66 Å c = 3,89 Å

HOWELL (35) a déterminé les caractéristiques thermomécaniques et thermochimiques d'un alliage Hf-20 Ta entre 1000 et 1700° C. Il observe dans tout ce domaine de température une cinétique parabolique qui tend à se transformer ensuite en cinétique linéaire lorsque la durée d'oxydation devient supérieure à 3 heures. En dessous de 1400° C, la couche d'oxyde est constituée d'un mélange de HfO_2 monoclinique et quadratique et de Ta_2O_5 β ; la couche est alors blanche et très fortement fissurée. Au-dessus de 1400° C, la couche est bleu-gris ; elle serait essentiellement constituée de HfO_2 quadratique et de Ta_2O_5 β. La couche d'oxyde devient adhérente et règulière.

Par ailleurs ces auteurs ont observé que l'oxydation conduit généralement à la formation de trois zones distinctes :

- une couche externe d'oxyde,
- une sous-couche d'aspect lamellaire constituée d'oxyde HfO_2 et de Ta non oxydé,
- une zone de diffusion de l'oxygène présentant le même aspect lamellaire que la sous-couche précédente constituée d'aiguilles de Hf α stabilisé par l'oxygène dissous et de Ta.

Au cours d'une étude de l'oxydation des alliages Hf-Nb contenant de 10 à 50 % pds de Nb entre 800 et 1300° C, KOFSTAD et KVERNES (36) ont obtenu des résultats semblables. Ils ont montré que la vitesse d'oxydation varie en fonction de la pression d'oxygène ; la variation en fonction de la température est irrègulière. Elle présente un maximum situé entre 950° et 1000° C lorsque la pression est supérieure à 0,1 Torr.

CHAPITRE II

ETUDE DU SYSTEME HfO_2-Ta_2O_5

Avant d'entreprendre l'étude détaillée de l'oxydation d'un alliage Hf-27 Ta, il était nécessaire d'étudier la réactivité mutuelle des oxydes Ta_2O_5 et HfO_2.

L'étude effectuée avait pour but :

- de déterminer la solubilité de l'oxyde de tantale dans la hafnone.
- de confirmer l'existence de l'oxyde mixte Ta_2O_5 - 6 HfO_2
- de caractériser la cinétique de formation de l'oxyde mixte.

II-1- TECHNIQUES ET METHODES EXPERIMENTALES

Les études de réactivité entre oxydes sont généralement effectuées à partir de coprécipités d'hydroxydes ; ces coprécipités permettent en effet d'obtenir, après calcination, des mélanges très fins et homogènes. Cependant, cette méthode nécessite l'existence de sels stables en solution ; or, ce n'est pas le cas du tantale dont les sels s'hydrolysent en formant un oxyde insoluble. Il a donc été nécessaire de procéder par mélange mécanique de poudres bien caractérisées.

II-1-1- *Produits de départ*

La hafnone a été préparée au Laboratoire à partir d'une solution nitrique purifiée par extraction liquide-liquide. La teneur en hafnium de cette solution est de 99,8 %. L'hydroxyde est précipité par l'ammoniaque ; le précipité obtenu est séché puis calciné à 1200° C. Le diagramme de diffraction des rayons X s'indexe exactement à partir des données relatives à la structure de la hafnone monoclinique.

L'oxyde de tantale est l'oxyde le plus pur disponible dans le commerce ; il s'agit du produit "LAB" de MERCK.

II-1-2- *Préparation des échantillons*

Le domaine de composition étudié s'étend de 0 à 30 atomes % de Ta. Le tableau II indique l'ensemble des compositions étudiées et donne pour chacune d'elles la correspondance entre les pourcentages atomique, molaire et pondéral.

Après pesée, les oxydes sont mélangés manuellement puis broyés. Ce mélange est ensuite homogénéisé dans un mélangeur mécanique à billes pendant une durée de 10 minutes.

Initialement, le frittage sous charge était envisagé comme méthode de préparation des échantillons. Les essais préliminaires ont montré que l'appareil disponible n'était pas adapté à ces préparations. Ils ont en effet conduit à une très forte carburation des produits, un retraitement à l'air conduisant à l'effrittement de l'échantillon.

Le frittage simple a donc été utilisé. Les échantillons sont compactés sous une charge d'environ 40 kg/mm^2. Le frittage est ensuite réalisé par chauffage à l'air à la température de 1500° C pendant au moins 48 heures. Une série d'essais a été effectuée à 1200° C afin de suivre la cinétique de réaction entre Ta_2O_5 et HfO_2 ; les durées d'essai s'échelonnent entre 1 heure et 100 heures.

II-1-3- *Diffraction des rayons X*

La diffraction des rayons X est une méthode bien adaptée aux études effectuées. Elle permet, en effet :

- d'analyser un mélange de poudres par la mesure d'intensité de quelques raies caractéristiques.
- de suivre l'évolution de la structure en fonction de la composition, du temps ou de la température.
- de définir les limites d'existence d'une phase.

Les examens ont été effectués sur un ensemble SIEMENS constitué d'un générateur KRISTALLOFLEX 4, d'un diffractomètre θ-2θ type F et d'une

	% Atomique Ta	% Poids Ta_2O_5	% Moléculaire Ta_2O_5
1	0,50	0,53	0,25
2	1,00	1,05	0,50
3	1,96	2,06	0,99
4	3,00	3,15	1,91
5	4,00	4,19	2,04
6	5,01	5,24	2,57
7	15,01	15,64	8,11
8	20,00	20,79	11,11
9	22,01	22,85	12,37
10	24,02	24,91	13,65
11	25,00	25,92	14,29
12	25,75	26,68	14,78
13	28,00	28,99	16,28
14	30,00	31,03	16,65

TABLEAU II

Formule utilisée

$$\% \text{ Poids de } Ta_2O_5 = \frac{X/2\ M_{Ta_2O_5}}{(100 - X)\ M_{HfO_2} + \frac{X}{2} M_{Ta_2O_5}}$$

X = % Atomique Ta

M = Poids moléculaire

$M_{Ta_2O_5} = 441,9$

$M_{HfO_2} = 210,5$

baie de mesure type 1 T ; une imprimante KIENZLE peut également être associée à cet ensemble.

Le rayonnement X est fourni par un tube à anticathode de cobalt. Pour les angles 2θ inférieurs à 90°, la longueur d'onde est prise égale à 1,79020 Å ; au dessus, le doublet $K\alpha_1$-$K\alpha_2$ étant séparé, la valeur choisie est celle des raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ soit 1,78890 Å et 1,79279 Å.

Les intensités diffractés sont mesurées à l'aide d'un compteur à scintillation et enregistrées directement lorsque le déplacement du compteur est continu, ou, dans le cas d'un défilement pas à pas, enregistrées point par point par l'intermédiaire d'une chaîne de comptage associée à l'imprimante et au moteur pas à pas.

En général, les conditions opératoires sont les suivantes :

- vitesse de déplacement du compteur :
  - . enregistrement continu : 1°/mn
  - . enregistrement point par point : pas de 0,1° pour les mesures d'intensité.
    pas de 0,02° pour les mesures angulaires.
  - . fente de sortie-collimateur : 2°
  - . fente d'entrée-compteur : 0,4 mm

Les mesures angulaires sont effectuées sur une poudre très finement broyée dans un mortier d'agate. Cette poudre, mélangée à un minimum de graisse aux silicones, est étalée en épaisseur régulière sur une plaque support en verre. Les mesures d'intensité sont effectuées directement sur les pastilles polies après frittage.

II-2- RESULTATS

II-2-1- *Recristallisation de la hafnone*

Au cours de la préparation de la hafnone utilisée lors de cette étude, le produit obtenu après séchage du précipité d'hydroxyde est amorphe et contient encore une quantité relativement importante d'eau.

Afin de pouvoir effectuer des mélanges - donc des pesées - bien définis, il était nécessaire d'obtenir un produit de départ bien caractérisé. Les divers traitements thermiques effectués montrent que les meilleurs résultats sont obtenus par une calcination à l'air à 1200° C. Cette calcination permet d'une part d'éliminer totalement l'eau résiduelle, d'autre part, d'éliminer tous les sels d'ammonium ayant pu être adsorbés par l'hydroxyde.

En outre, il a été possible de suivre la recristallisation de la hafnone en fonction des traitements thermiques effectués. La recristallisation est totale après un traitement thermique de 48 heures à 1500° C.

Le produit ainsi obtenu, dont la figure 4 représente le diagramme de diffraction complet, a été utilisé afin de déterminer de façon aussi précise que possible les paramètres cristallographiques de la hafnone utilisée au cours de cette étude.

En l'absence de moyens de calcul automatique, les méthodes de détermination précise par les calculs de moindres carrés n'étaient pas accessibles. De ce fait, les résultats présentés pourront être largement améliorés lorsque le recours à ces méthodes sera possible.

Ces résultats ont été obtenus à partir de la détermination précise de la position angulaire des raies suivantes : $\bar{2}22$, $\bar{2}12$, $\bar{3}12$, $\bar{2}32$, 040, 400, $\bar{4}11$.

De la relation donnant l'expression du module d'un vecteur réciproque pour un réseau monoclinique :

$$r^{*2}_{hkl} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2\beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2\beta} - \frac{2\,hl\,\cos\beta}{ac\,\sin^2\beta} \qquad (1)$$

les relations suivantes sont aisément déductibles :

$$r^{*2}_{hk\bar{l}} - r^{*2}_{hkl} = 4\,\frac{hl\,\cos\beta}{ac\,\sin^2\beta} \qquad (2)$$

$$a \sin \beta = \frac{r^*_{hoo}}{h}, \qquad c \sin \beta = \frac{r^*_{ool}}{l}, \qquad b = \frac{r^*_{oko}}{k} \tag{3}$$

$$r^{*2}_{hk+1\,l} - r^{*2}_{hkl} = \frac{2k+1}{b^2} \tag{4}$$

$$r^{*2}_{h+1\,kl} - r^{*2}_{hkl} = \frac{2h+1}{a^2 \sin^2 \beta} - \frac{2l \cos \beta}{ac \sin^2 \beta} \tag{5}$$

Les relations (1) et (5) ont permis plusieurs déterminations des paramètres cristallographiques dont la moyenne est indiquée dans le tableau III ; on constate que les valeurs trouvées sont en bon accord avec celles proposées par différents auteurs (21, 15).

II-2-2- *Solubilité de l'oxyde de tantale Ta_2O_5 dans l'oxyde de hafnium HfO_2*

L'examen des diagrammes de diffraction relatifs aux compositions les moins chargées en oxyde de tantale montrent qu'un pic supplémentaire est très nettement visible pour une teneur de 3 % atomique en Ta (figure 5), ce pic est à peine visible pour une teneur de 2 % atomique (figure 6). Cette teneur de 2 % atomique correspond à une teneur pondérale en oxyde mixte 6 HfO_2 - Ta_2O_5 égale à 7,5 % qui est largement au dessus des valeurs limites de détection. La solubilité de l'ion tantale Ta^{5+} dans le hafnone est donc légèrement inférieure à 2 % atomique de tantale.

Le calcul des paramètres cristallographiques des solutions solides de teneur en tantale respectivement égales à 0,5 ; 1 et 2 % atomique a été effectué de la même façon que dans le cas de la hafnone pure. Ces résultats, reportés dans le tableau IV, font apparaître une très légère décroissance des différents paramètres qui est bien traduite par la faible diminution de volume de la maille.

Cependant, il faut remarquer que les variations enregistrées sont très faibles et comprises, du fait de la précision moyenne des calculs effectués, dans la limite des erreurs possibles.

TABLEAU III

a	b	c	beta	volume	Références
5,113 0,005	5,170 0,005	5,295 0,005	99,32 0,05	138,12	ce travail
5,1156 0,0005	5,1722 0,0005	5,2948 0,0005	99,18 0,08	138,04	(21)
5,117 0,005	5,172 0,005	5,284 0,005	99,37 0,05	138,0	(15)
5,110 0,002	5,175 0,002	5,279 0,002	99,27 0,02	137,8	

TABLEAU IV

a	b	c	beta	volume	% atomique Ta
5,113 0,005	5,170 0,005	5,295 0,005	99,32 0,05	138,12	0
5,111 0,005	5,170 0,005	5,293 0,005	99,24 0,05	138,05	0,5
5,107 0,005	5,171 0,005	5,286 0,005	99,32 0,05	137,81	1
5,107 0,005	5,163 0,005	5,288 0,005	99,24 0,05	137,67	2

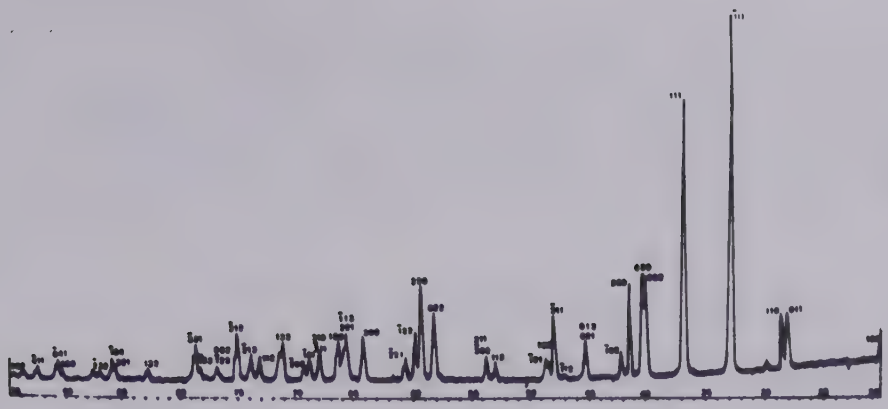


Figure 4 - Diagramme de diffraction X de la hafnone.

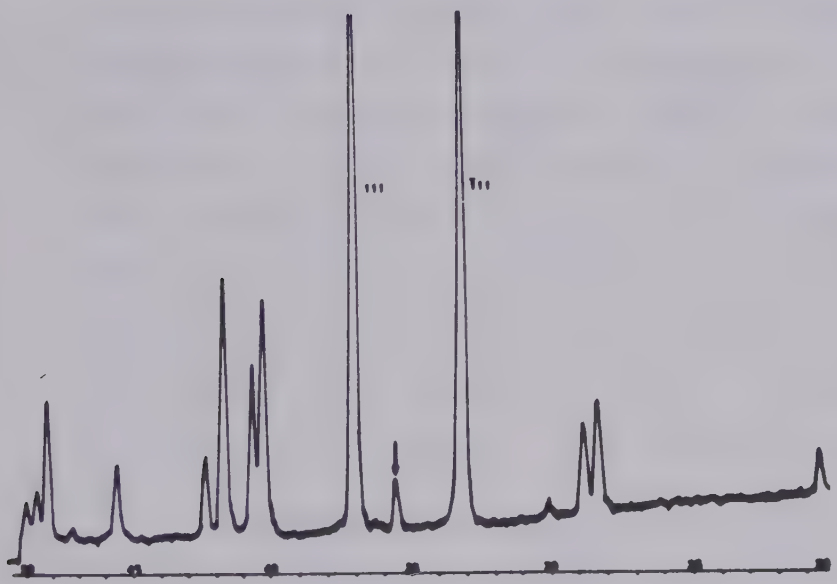


Figure 5 - Diagramme de diffraction X d'un mélange HfO_2-Ta_2O_5 à 3 % at. de Ta.

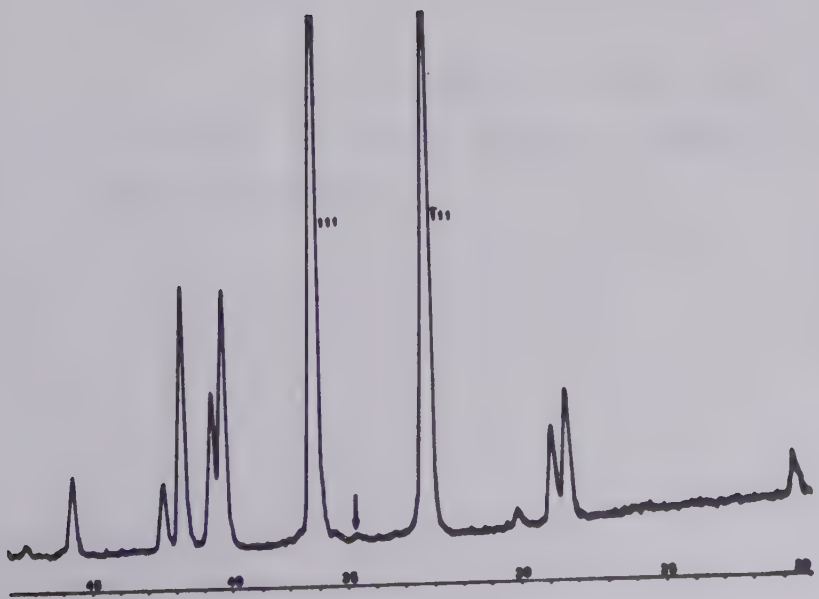


Figure 6 - Diagramme de diffraction X d'un mélange HfO_2- Ta_2O_5 à 2 % at. de Ta.

Il n'en ressort pas moins que la diminution du volume de la maille lors de la substitution d'ion Hf^{4+} par des ions Ta^{5+} paraît normale ; le rayon ionique des ions Ta^{5+} étant inférieur à celui des ions Hf^{4+} (0,63 Å pour Ta^{5+} contre 0,78 Å pour Hf^{4+}).

II-2-3- *Mise en évidence de l'oxyde mixte 6 HfO_2 - Ta_2O_5*

L'évolution du diagramme de diffraction des rayons X en fonction de la teneur en tantale a permis de mettre clairement en évidence la présence de l'oxyde mixte de formule 6 HfO_2 - Ta_2O_5.

Comme cela a été décrit précédemment, des raies de diffraction supplémentaires apparaissent à partir d'une teneur d'environ 2 % atomique en tantale ; lorsque le pourcentage de tantale augmente, l'intensité des raies supplémentaires augmente, celle des raies de la hafnone diminue. Les raies de diffraction de la hafnone -les plus intenses- sont discernables jusqu'à une teneur de 24 % atomique (figure 7). Le diagramme de diffraction correspondant à une teneur de 25 % est constitué de toutes les raies supplémentaires apparues au fur et à mesure que la teneur en tantale augmente (figure 8). Des raies nouvelles apparaissent pour une teneur de 26 % (figure 9) ; ces raies sont cependant mieux discernables pour le mélange à 28 % de tantale (figure 10).

Ces résultats montrent donc que l'oxyde mixte qui se forme dès les faibles concentrations en tantale possède une concentration en tantale de 25 % atomique, ce qui correspond bien à la formule 6 HfO_2-Ta_2O_5. On remarquera que le domaine de stabilité de cet oxyde mixte paraît très étroit. La présence de cet oxyde mixte avait déjà été signalée lors des études relatives à l'oxydation des alliages hafnium-tantale (31).

Les renseignements d'ordre cristallographique sont beaucoup plus rares ; le travail de CHAN et JOHNSON signale une maille orthorhombique de paramètre :

$$a = 4{,}91 \text{ Å}$$
$$b = 5{,}07 \text{ Å} \quad (32)$$
$$c = 5{,}24 \text{ Å}$$

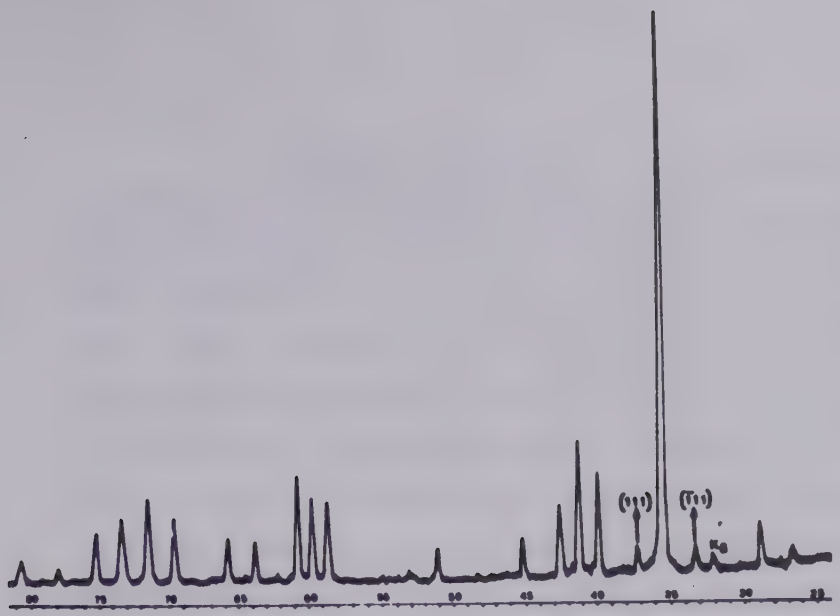


Figure 7 - Diagramme de diffraction X d'un mélange HfO_2-Ta_2O_5 à 24 % at. de Ta.

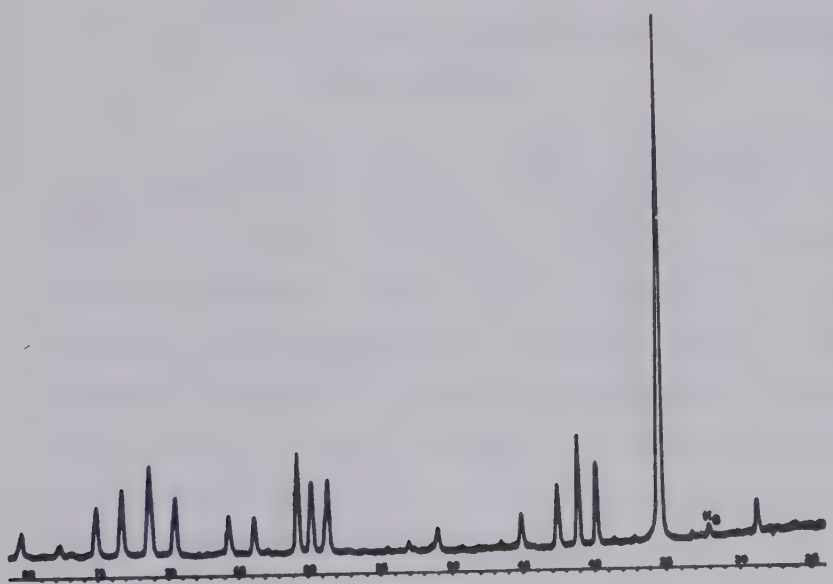


Figure 8 - Diagramme de diffraction X d'un mélange HfO_2-Ta_2O_5 à 25 % at. de Ta.

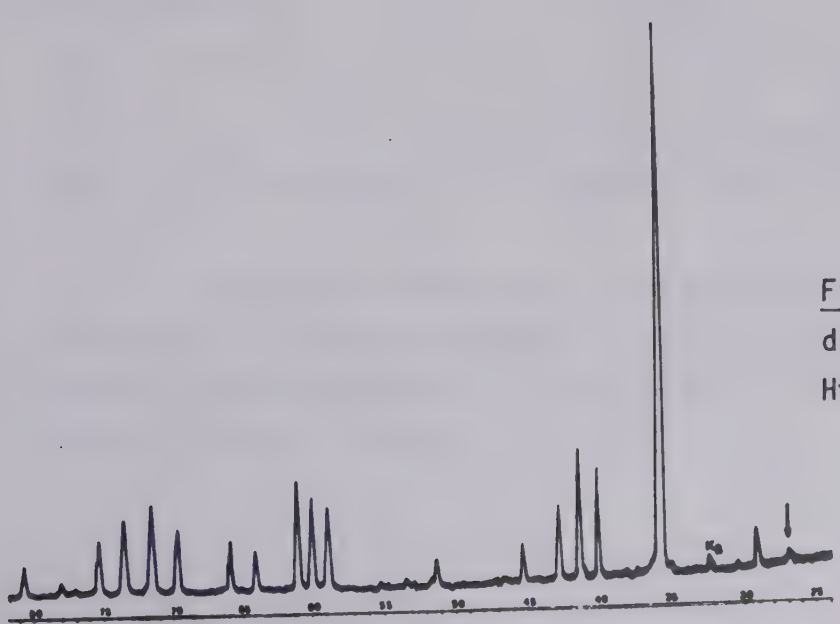


Figure 9 - Diagramme de diffraction X d'un mélange HfO_2-Ta_2O_5 à 26 % at. de Ta.

Le tableau V montre qu'il y a une bonne concordance entre le diagramme de diffraction obtenu lors de cette étude et la maille proposée par CHAN et JOHNSON. Toutefois, on remarquera le caractère très aléatoire des extinctions observées (la raie observée à un angle $2\theta = 32,05°$ peut être due au rayonnement $K\beta$). Ceci incline à penser que la maille proposée permet seulement de rendre compte du diagramme de diffraction indépendamment des symétries de la structure étudiée. Divers essais de préparation de monocristaux, par transport chimique en phase vapeur ou par croissance de grains à haute température, ont été effectués mais il n'a pas été possible d'obtenir des monocristaux permettant d'établir la structure exacte de l'oxyde mixte.

II-2-4- *Etude de la cinétique de formation de l'oxyde mixte 6 HfO_2 - Ta_2O_5*

L'évolution de la composition d'un mélange de teneur en tantale égale à 25 % atomique, correspondant donc à l'oxyde mixte, a été suivie au cours d'un chauffage isotherme à 1200° C. La diffraction des rayons X permet d'obtenir, par la mesure des intensités diffractées, un dosage semi-quantitatif du mélange. Dans le cas présent, la cinétique de l'évolution a été suivie en mesurant la décroissance d'intensité de la raie (111) de la hafnone. Il n'est pas possible d'effectuer un calcul semblable avec la raie $(11\bar{1})$ car cette raie coïncide avec une raie intense de l'oxyde de tantale.

Un grand soin a été apporté à la définition des conditions expérimentales afin d'obtenir une reproductibilité aussi bonne que possible. La courbe de la figure 22 représente la variation de la quantité $(1 - \alpha)$ en fonction du temps ; α est le rapport entre l'intensité de la raie (111) de la hafnone dans le mélange après traitement thermique et l'intensité de la même raie avant le traitement thermique.

Cette figure montre qu'il est possible de distinguer deux étapes dans la cinétique de réaction entre Ta_2O_5 et HfO_2 : une période initiale à vitesse élevée d'une durée d'environ 15 heures, suivie d'une période à vitesse beaucoup plus lente.

TABLEAU V

	d_{obs}	d_{calc}	hkl
1	3,596	3,58	101
2	3,242		K_β - Cobalt
3	2,937	2,93	111
4	2,527	2,62	002
5	2,546	2,54	020
6	2,466	2,46	200
7	2,311	2,31	102
8	2,078	2,10	112
9	2,005	2,04	211
10	1,831	1,32	022
11	1,800	1,79	202
12	1,772	1,76	220
13	1,697	1,71	122
14	1,652	1,65	130
15	1,572	1,56	301

	d_{obs}	d_{calc}	hkl
16	1,537	1,53	131
17	1,501	1,49	311
18	1,471	1,46	222
19	1,428	1,42	023
20	1,387	1,39	302
21	1,274	1,27	104
22	1,235	1,23	041
23	1,200	1,20	401
24	1,185	1,19	410
25	1,169	1,18	330
26	1,160	1,16	024
27	1,153	1,16	204
28	1,148	1,14	042
29	1,132	1,32	240

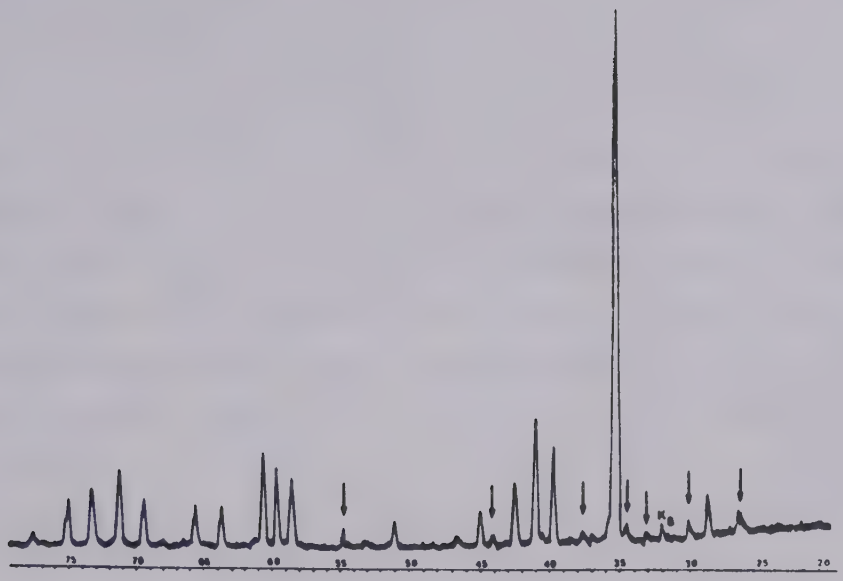


Figure 10 - Diagramme de diffraction X d'un mélange HfO_2-Ta_2O_5 à 28 % at. de Ta.

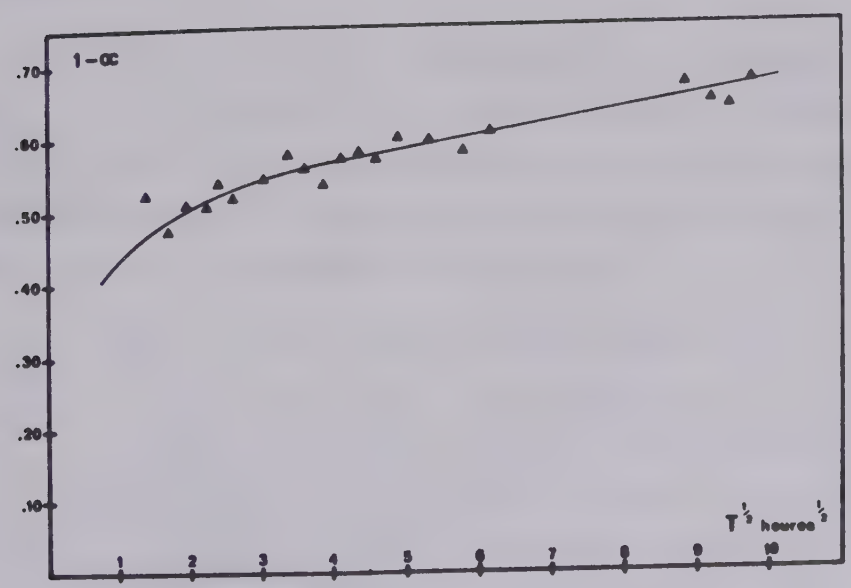


Figure 11 - Cinétique de formation de l'oxyde mixte à 1200° C

Cette variation de vitesse peut être interprétée de la façon suivante. Le mélange de la poudre conduit à une répartition statistique des grains d'oxydes de tantale et de hafnium telle que, compte tenu des teneurs relatives, chaque grain de Ta_2O_5 est entouré de plusieurs grains de HfO_2. Au cours de la première étape, il se produit une réaction rapide dans les zones de contact des grains ; cette réaction tend à recouvrir chaque grain de Ta_2O_5 d'une couche d'oxyde mixte, de telle sorte que la réaction ne pourra se poursuivre que par diffusion d'espèces ioniques (Ta^{5+} et/ou Hf^{4+}) au travers de cette couche. Or, la diffusion dans les oxydes mixtes est généralement beaucoup moins rapide que dans les oxydes simples (la formation de composé spinelle au cours de l'oxydation des alliages réfractaires à base Ni le montre bien). Ceci expliquerait donc la très faible vitesse de réaction observée lorsque l'oxyde mixte a commencé à se former.

II-3- DISCUSSION ET INTERPRETATION DES RESULTATS

Il est bien connu que les couches d'oxyde développées au cours de l'oxydation du zirconium ou du hafnium se caractérisent par leur couleur noire, alors que ces oxydes sont habituellement blancs ; ce changement de teinte est associé à la non-stoechiométrie, par déficit d'oxygène de l'oxyde.

D'après la théorie de WAGNER (38), l'oxydation d'un métal est régie par les phénomènes de transport à travers la couche d'oxyde, donc liée à la nature et à la concentration des défauts ponctuels présents dans l'oxyde. Or, la concentration en défauts ponctuels est fortement affectée par la présence d'atomes étrangers.

Cette influence peut se résumer ainsi (38, 39) :

- Pour un oxyde semi-conducteur de type n, de formule $M_{1+x}O$ ou MO_{1-x}, la concentration en cations interstitiels (oxyde $M_{1+x}O$) ou en lacunes anioniques (oxyde MO_{1-x}) diminue en présence de cations de valence supérieure à celle du cation de l'oxyde solvant ; inversement ces concentrations augmentent en présence de cations de valence inférieure.

- Pour un oxyde, semi-conducteur de type p ; de formule $M_{1-x}O$ ou MO_{1+x}, la concentration en lacunes cationiques (oxyde $M_{1-x}O$) ou en anions interstitiels (oxyde MO_{1+x}) s'accroît en présence de cations de valence élevée et diminue en présence de cations de faible valence.

Ainsi, dans le cas de la hafnone, la présence de tantale, de valence supérieure à celle du hafnium, devrait conduire à une diminution de la concentration en lacunes, donc à une diminution de la vitesse de croissance de l'oxyde si l'oxydation des alliages Hf-Ta conduit à la formation d'une couche de hafnone continue .

MARNOCH (33) indique que l'un des critères qui ont conduit aux choix du tantale comme élément d'addition découle de ces considérations.

Par ailleurs, cet auteur indique en accord avec HOWELL (35) que la présence d'ion Ta^{5+} stabilise la phase quadratique de la hafnone. Notre étude montre que, à l'équilibre, on observe seulement la présence de hafnone monoclinique et d'oxyde mixte 6 HfO_2 - Ta_2O_5.

Cependant, il faut noter que la raie de diffraction de l'oxyde mixte la plus intense se situe entre les raies ($\bar{1}11$) et (111) de la hafnone monoclinique ; or, la présence de hafnone quadratique ou cubique conduit également à une raie de diffraction intense située également entre les pics (111) et ($11\bar{1}$) de la hafnone monoclinique. Il est donc possible que la "stabilisation" de la hafnone quadratique soit en réalité due à la formation de l'oxyde mixte.

Enfin, la diffusion dans les oxydes complexes (38) est généralement plus faible que la diffusion dans les oxydes simples. La formation de l'oxyde mixte 6 HfO_2 - Ta_2O_5, dont notre travail a permis de confirmer l'existence, peut en partie expliquer la bonne résistance à l'oxydation à très haute température des alliages Hf-Ta. Cependant, sa faible vitesse de formation aux températures inférieures à 1200° C ne permet pas de supposer qu'il puisse jouer un rôle important lors de l'oxydation des alliages hafnium-tantale dans ce domaine de température.

CHAPITRE III

ETUDE CINETIQUE DE L'OXYDATION D'UN ALLIAGE Hf-27 Ta

Ce chapitre est consacré à l'étude cinétique de l'oxydation à l'air d'un alliage hafnium-tantale de composition nominale Hf-27 Ta ; il se divise en trois parties respectivement relatives à :

- la description des matériaux et méthodes expérimentales.
- La présentation des résultats expérimentaux obtenus.
- La discussion de ces résultats.

III-1- MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES

III-1-1- *Matériaux*

L'alliage étudié a été fourni par la Société des Métaux Spéciaux, filiale du groupe Pechiney-Ugine-Kulhmann. Il contient 26,4 % en poids de tantale et a été élaboré par fusion au four à bombardement électronique à partir de métaux de haute pureté.

Le hafnium utilisé est du hafnium Van Arkel contenant environ 0,5 % pds de zirconium et 10 ppm d'oxygène ; les teneurs en niobium et éléments d'insertion du tantale sont également très faibles.

Du fait de la différence entre les températures de fusion du tantale et du hafnium, les alliages sont difficiles à homogénéiser ; il est nécessaire d'effectuer 7 fusions successives pour obtenir une homogénéisation correcte de l'alliage.

L'alliage est ensuite transformé par forgeage et laminage à chaud à 1150° C. Ces transformations thermomécaniques sont effectuées sous gainage protecteur afin d'éviter la contamination de l'alliage. L'épaisseur des tôles est d'environ 1 mm.

Les échantillons découpés dans ces tôles ont pour dimensions moyennes 10 x 10 x 1 mm^3. Ils sont polis mécaniquement jusqu'au papier abrasif 600. Ils sont ensuite recuits sous vide (2.10^{-6} Torr) à 1000° C pendant 6 heures puis à nouveau polis mécaniquement au papier 600 et enfin polis chimiquement pendant environ 30 secondes dans un bain fluoronitrique de composition suivante :

- acide fluorhydrique HF 10 % vol.
- acide nitrique HNO_3 45 % vol.
- eau 45 % vol.

L'aspect métallographique des échantillons après ce traitement de surface est illustré par la figure 12. Conformément au diagramme de phases, cette structure est caractérisée par une dispersion fine et homogène de la solution solide riche en tantale au sein de la matrice riche en hafnium.

Lorsque le traitement thermique est effectué à plus haute température (environ 1200° C) et suivi d'une trempe, on peut observer à la surface de l'échantillon le relief caractéristique des transformations de type martensitique (figure 13) traduisant le passage dans le domaine β au cours du traitement thermique.

III-1-2- *Méthodes expérimentales*

Avant l'essai d'oxydation, le poids de l'échantillon est mesuré à 0,01 mg près. La forme des échantillons n'étant pas, en général, parfaitement parallèlipipédique, leurs dimensions et leur surface sont déterminées à partir des relevés effectués à l'aide des micromètres de déplacement de la platine porte-objet d'un microscope métallographique REICHERT MeF2. En amenant chaque sommet de l'échantillon au centre de l'écran d'observation, on détermine les coordonnées de chacun des sommets dans un repère orthonormé lié à l'écran d'observation. La surface des faces et la surface latérale sont ensuite calculées à partir de ces coordonnées (figure 14).

Les essais d'oxydation sont effectués à l'air à l'aide d'une thermobalance ADAMEL Th 59 à enregistrement continu par suiveur de spot

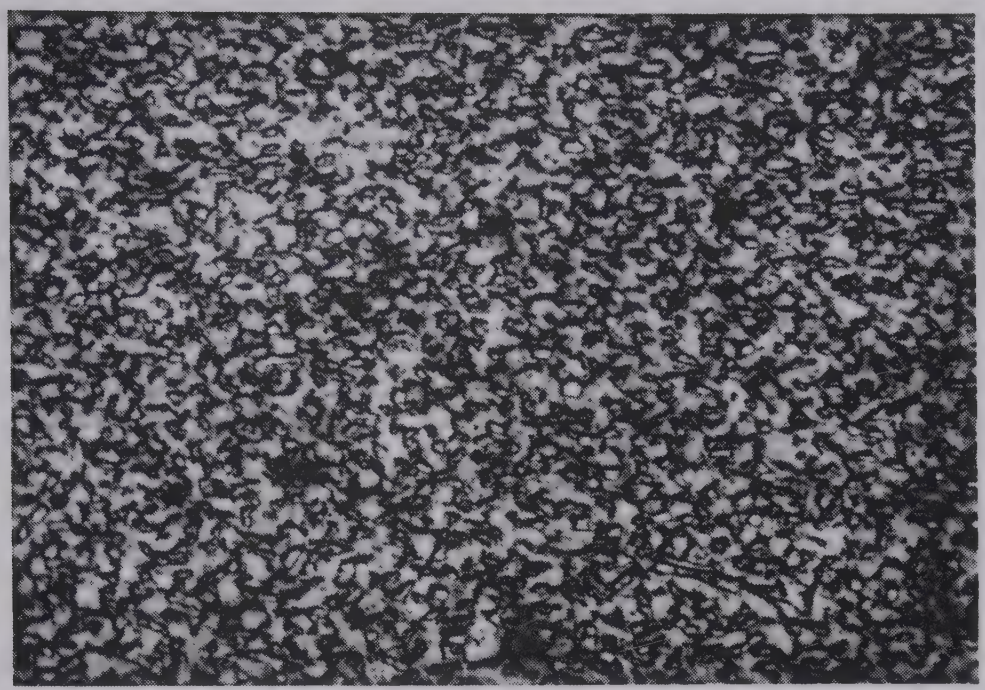


Figure 12 - Aspect structural de l'alliage Hf-27 Ta après un recuit de 6 heures à 1000° C. (x 840)

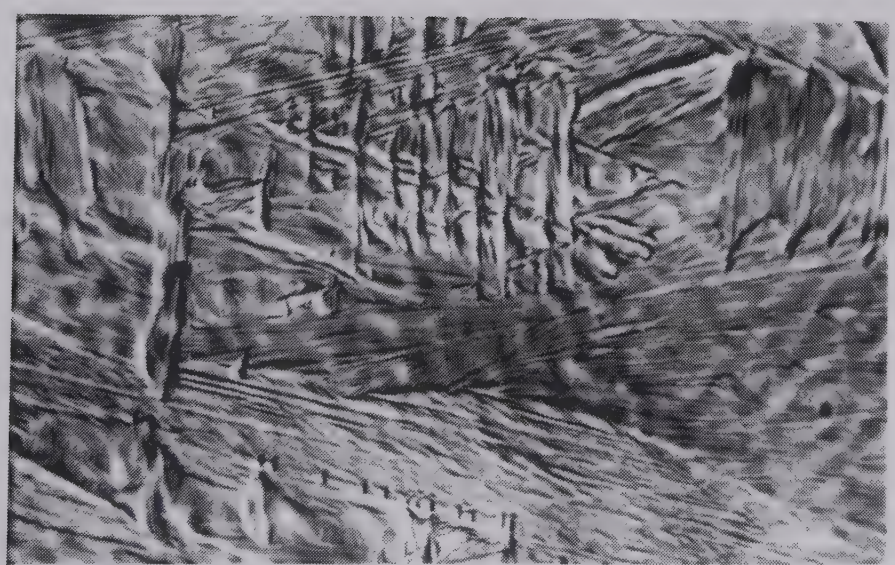
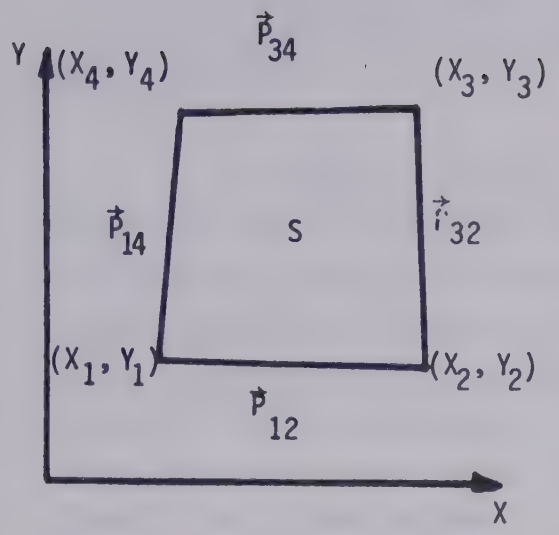


Figure 13 - Aspect superficiel de l'échantillon après trempe depuis 1200° C environ. (x 240)



$$\vec{P}_{12} = (X_2 - X_1, Y_2 - Y_1)$$

$$\vec{P}_{14} = (X_4 - Y_1, Y_4 - Y_1)$$

$$\vec{P}_{32} = (X_2 - X_3, Y_2 - Y_3)$$

$$\vec{P}_{34} = (X_4 - X_3, Y_4 - Y_3)$$

$$\vec{P}_{ij} = (x_j - x_i)^2 + (y_j - y_i)^2$$

$$S = \frac{1}{2}\left[(\vec{P}_{12} \wedge P_{14}) + (\vec{P}_{34} \wedge \vec{P}_{32})\right]$$

$$S_T = 2S + e \Sigma \vec{P}_{ij}$$

e : épaisseur de l'échantillon

Figure 14 - Calcul de la surface des échantillons.

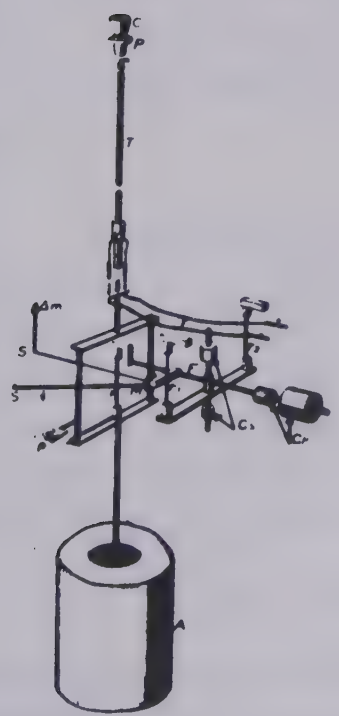


Figure 15 - Schéma de principe de la thermobalance ADAMEL Th 59.

dont le principe est schématisé par la figure 15 ; la sensibilité de lecture est de 0,1 mg et la température maximum d'utilisation du four de 1050° C.

L'origine du temps correspond au moment où l'échantillon est introduit dans le four préalablement porté à la température d'essai. Les températures d'essai, controlées à ± 2° C à l'aide d'un thermocouple chromel-alumel sont comprises entre 705 et 1015° C. La durée des essais n'excède pas, du fait des vitesses d'oxydation observées, environ 1 h 30 mn. Après l'essai, l'échantillon est à nouveau pesé afin de déterminer le gain de poids total ; cette valeur permet de vérifier, pour chaque essai, l'étalonnage de la thermobalance.

La figure 16 représente la variation en fonction du temps du gain de poids, exprimé en mg/cm^2, pour différents essais effectués à une même température de 990° C. Cette figure montre que la reproductibilité des résultats est de 10 %. Les résultats indiqués pour les autres échantillons correspondent aux valeurs moyennes calculées à l'aide de deux essais différents.

De plus, les gains de poids observés sont très importants et correspondent donc à des épaisseurs d'oxyde telles que l'erreur introduite en se référant à la surface initiale du métal non oxydé ne peut plus être négligée. De ce fait, il a été nécessaire d'effectuer une correction permettant de tenir compte de la variation de surface de l'interface métal-oxyde.

Si on suppose que l'oxygène fixé au cours de l'oxydation sert exclusivement à la formation de la couche d'oxyde (ceci sera vérifié ultérieurement) il est possible de relier le gain de poids total Δm_t au volume de métal oxydé à condition de supposer que l'oxyde formé est un mélange d'oxydes HfO_2 et Ta_2O_5 dans des proportions semblables aux proportions de hafnium et de tantale dans l'alliage. La relation entre Δm_t et le volume de métal oxydé ΔV_{Me} s'écrit alors :

$$\Delta V_{Me}\ (cm^3) = 3{,}75\ 10^{-2}\ \Delta m_t\ (mg)$$

la densité de l'alliage étant prise égale à 14,01, valeur déterminée expérimentalement et par le calcul.

Pour un échantillon parallélipipédique de surface initiale S_o et de longueur totale d'arête P, on peut calculer à partir de ΔV_{Me} l'épaisseur ε de métal oxydé en supposant l'attaque uniforme et identique pour toutes les faces de l'échantillon ; on trouve :

$$\Delta V_{Me} = \varepsilon S_o - \varepsilon^2 P + 8\,\varepsilon^3$$

ε peut être déterminée en résolvant cette équation du 3ème degré ; on peut alors calculer la variation de surface ΔS_{Me} de l'interface métal-oxyde correspondant :

$$\Delta S_{Me} = 2\varepsilon P - 24\,\varepsilon^2$$

En réalité, il est possible de négliger les termes en ε^2 et ε^3, donc de relier directement ΔS_{Me} à la valeur de Δm_t à l'aide de la relation :

$$\Delta S_{Me} = \frac{2\,P\,\Delta V_{Me}}{S_o}$$

soit $$\Delta S_{Me}\ (cm^2) = 7{,}50\ 10^{-2}\ \frac{P}{S_o}\ \Delta m_t\ (mg)$$

Le gain de poids par unité de surface Δm est alors :

$$\Delta m = \frac{\Delta m_t}{S_o - \Delta S_{Me}}$$

L'erreur introduite sur le calcul de ΔS_{Me} en négligeant les termes en ε^2 et ε^3 est une erreur par défaut inférieure à 0,5 % dans le cas le plus défavorable ; elle est donc parfaitement négligeable compte tenu de la reproductibilité des résultats et des autres sources d'erreur.

III-2- RESULTATS EXPERIMENTAUX

III-2-1- *Etude cinétique*

L'enregistrement de la montée en température des échantillons, à l'aide d'un thermocouple en contact avec celui-ci, a permis de vérifier que la température d'essai était atteinte en moins de cinq minutes envi-

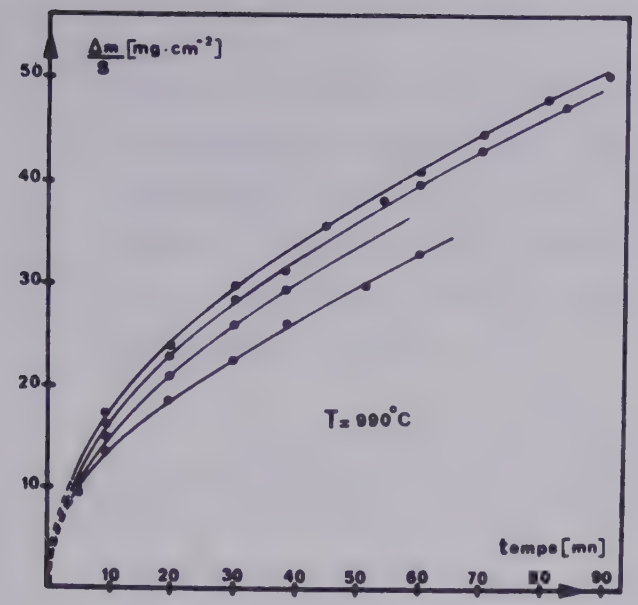


Figure 16 - Reproductibilité des résultats.

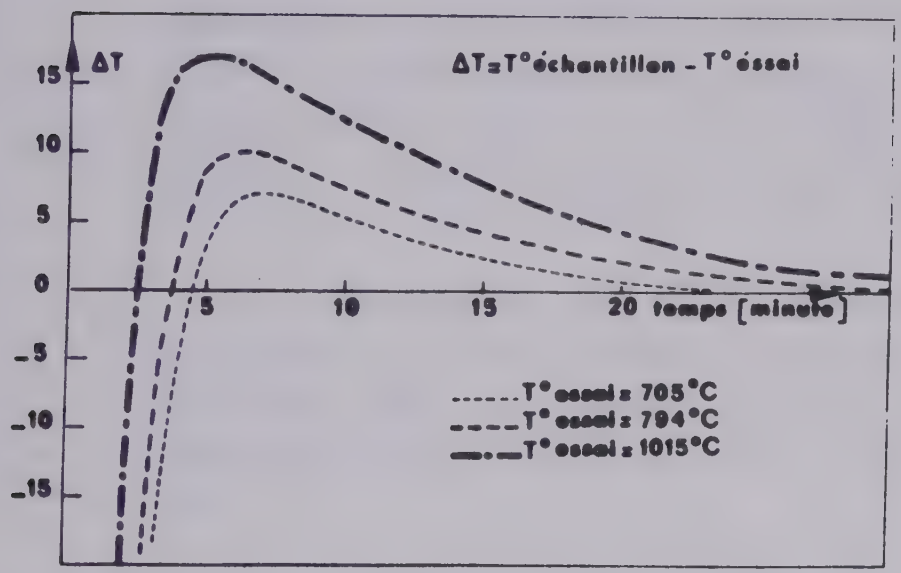


Figure 17 - Variation de l'écart $\Delta T = T_{\text{échantillon}} - T_{\text{fou}}$ au cours du temps.

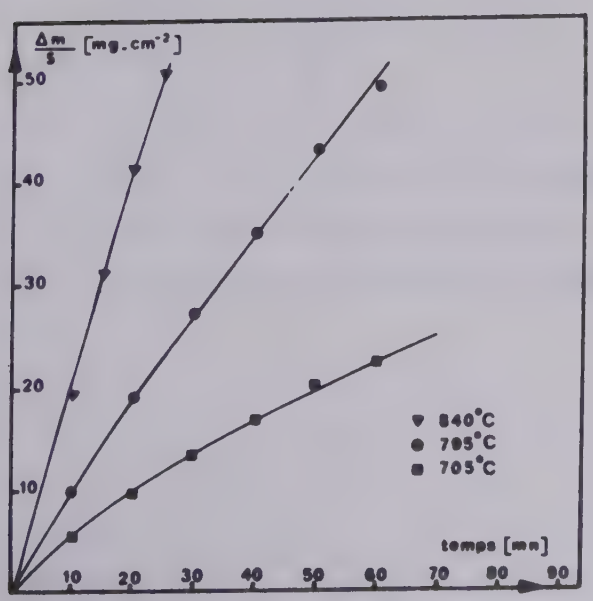


Figure 18 - Variation de Δm en fonction du temps aux températures inférieures à 850°

ron, quelle que soit la température visée, et de constater l'existence d'un maximum correspondant à une température légèrement supérieure à la température d'essai, cet écart de température étant d'autant plus important que la température est élevée. La figure 17 montre la variation avec le temps de l'écart ΔT entre la température de l'échantillon et la température d'essai.

Les valeurs maximales de ΔT sont comprises entre 7° et 17°, la période nécessaire à la stabilisation de la température visée s'étend sur 25 à 35 minutes. Compte tenu de la durée effective des essais réalisés au cours de cette étude, il est probable que cette "surchauffe" entraine une altération des cinétiques observées. Cependant, l'amplitude thermique des perturbations restant faible, on peut supposer que les perturbations ainsi introduites restent, par rapport à un essai rigoureusement isotherme, négligeables. De plus, il est à remarquer qu'un essai purement isotherme ne peut être envisagé ; l'échauffement supplémentaire de l'échantillon étant lié à la chaleur fournie par la réaction d'oxydation, il sera observé quel que soit le mode opératoire choisi.

L'ensemble des résultats de l'étude cinétique sont reportés sur les figures 18 et 19 qui indiquent la variation du gain de poids Δm en fonction du temps ; nous rappelons que la valeur de Δm est déterminée en tenant compte de la variation de surface du métal au cours de l'oxydation.

La figure 18 regroupe les résultats obtenus aux températures inférieures ou égales à 840° C. Dans ce domaine de température, l'oxydabilité de l'alliage est d'autant plus importante que la température est élevée. La figure 19 regroupe les résultats aux températures supérieures ou égales à 905° C pour lesquelles on observe une diminution de l'oxydabilité de l'alliage lorsque la température s'élève. Cette observation traduit la complexité des phénomènes en jeu. Il semble probable que le domaine de température étudié correspond à une période de transition au cours de laquelle des mécanismes différents sont en compétition.

Afin d'effectuer une analyse plus quantitative des résultats, nous les avons représentés à l'aide de l'équation générale correspondant à une loi-puissance :

$$\Delta m^n = kt \qquad (1)$$

dans laquelle Δm est exprimé en $mg.cm^{-2}$ et le temps t en minutes.

Les valeurs de la constante k et de l'exposant n ont été déterminées à partir des résultats expérimentaux à l'aide d'un calcul de moindres carrés. Leurs valeurs, ainsi que le coefficient de corrèlation r^2 affecté à chaque calcul sont regroupés dans le tableau VI.

Compte tenu des valeurs du coefficient de corrèlation r^2, il apparaît que l'équation (1) rend bien compte des résultats expérimentaux. L'exposant n varie en fonction de la température ; il prend une valeur minimale proche de 1 pour une température d'environ 800° C et croit ensuite pour atteindre des valeurs proches de 2, c'est à dire que la cinétique serait, aux hautes températures, régie par une loi parabolique. Ce résultat a été vérifié en reportant les courbes cinétiques obtenues à 990° C et 1015°C dans un système (Δm, $t^{1/2}$). La figure 20 montre que les points expérimentaux s'alignent effectivement sur des droites dont l'ordonnée à l'origine n'est pas nulle. A ces températures, la cinétique peut donc se traduire par l'équation :

$$(\Delta m - \Delta m_o)^2 = k_p\ (t - t_o) \qquad (2)$$

dans laquelle Δm_o est le gain de poids au temps $t = t_o$ nécessaire à l'établissement de la cinétique parabolique, k_p étant la constante de vitesse parabolique.

Hormis les valeurs de k_p correspondant aux cinétiques paraboliques observées aux températures les plus élevées, les constantes k déduites de la relation (1) ne peuvent pas être comparées entre elles, étant donné que leurs équations aux dimensions dépendent de la valeur de l'exposant n.

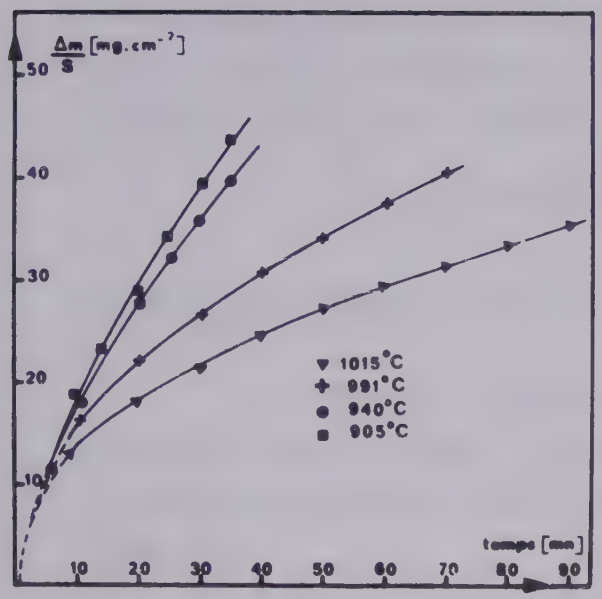


Figure 19 - Variation de Δm en fonction du temps aux températures supérieures à 850° C.

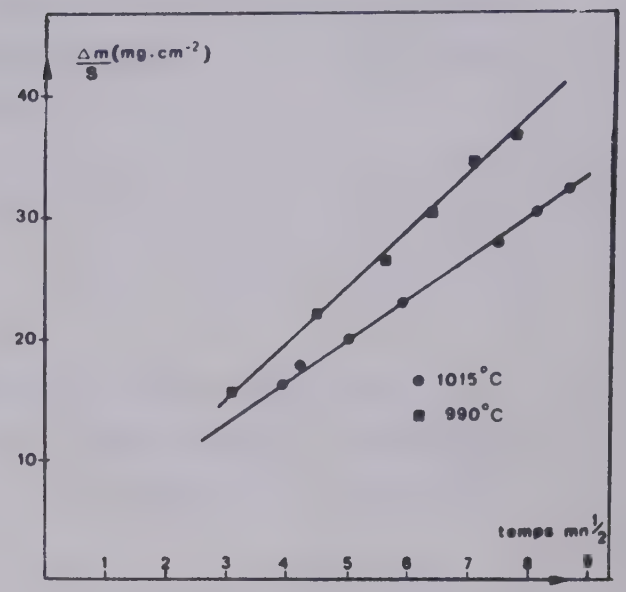


Figure 20 - Variation de Δm en fonction de la racine carrée du temps à 990 et 1015° C

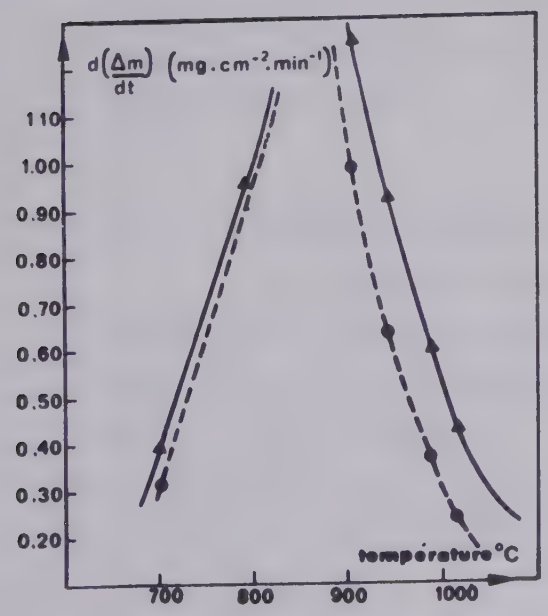


Figure 21 - Variation de la vitesse instantanée d'oxydation en fonction de la température (—— t = 20 mn ; --- t = 60 mn).

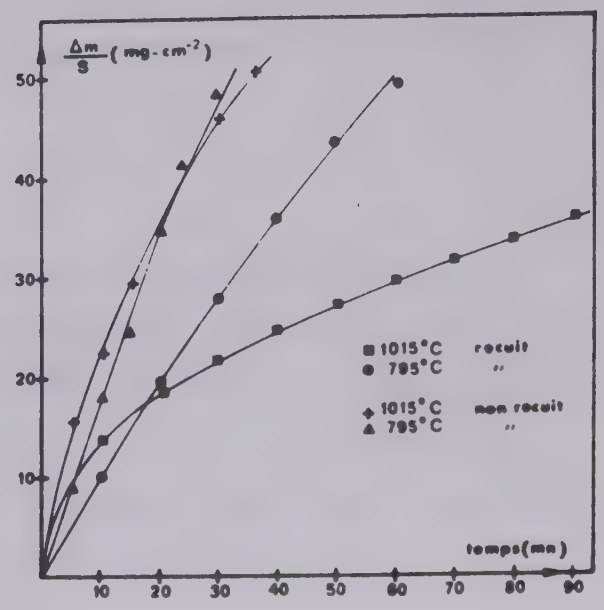


Figure 22 - Influence des traitements thermiques sur la cinétique d'oxydation.

Afin d'avoir une idée plus détaillée de l'influence de la température, nous avons déterminé la variation de vitesse instantanée d'oxydation $\frac{d\Delta m}{dt}$ en fonction de la température. La valeur de $\frac{d\Delta m}{dt}$ a été calculée à partir de la relation suivante :

$$\frac{dm}{dt} = \frac{1}{n} K^{1/n} t^{(\frac{1}{n} - 1)} \qquad (3)$$

obtenue en dérivant la relation (1).

Les calculs ont été effectués pour différentes valeurs de la variable t ; les résultats sont regroupés dans le tableau VII et représentés graphiquement, pour t = 20 min. et t = 60 min. à l'aide de la figure 21.

Cette figure met nettement en évidence l'influence complexe de la température se traduisant par un maximum très prononcé de la vitesse d'oxydation entre 800 et 900° C. Il est possible que la décroissance qui s'amorce ensuite soit liée à l'établissement d'un nouveau mécanisme réactionnel.

Enfin, il est à noter que la préparation des échantillons et leur état structural influent fortement sur la cinétique de l'oxydation. La figure 22 représente les cinétiques d'oxydation à 795° C et 1015° C pour des échantillons recuits et des échantillons non recuits. Il apparaît que les échantillons non recuits s'oxydent beaucoup plus vite que les échantillons recuits.

III-3- DISCUSSION DES RESULTATS

La plupart des travaux relatifs à l'oxydation des alliages Hf-Ta (33-35) ont été effectués à une température supérieure à 1000° C. De ce fait, il n'est pas possible de comparer nos résultats avec ceux de ces études. Néanmoins, il est intéressant de constater que KOFSTAD et KVERNES (36) ont, au cours de leur étude de l'oxydation des alliages Hf-Nb effectuée entre 800 et 1300° C, observé un comportement semblable

TABLEAU VI

T° C	705	794	840	905	940	991	1015
n	1,27	1,04	0,8346	1,27	1,54	2,02	2,35
K	0,9526	1,12	1,2253	4,04	8,5794	33,27	55,20
r^2	0,99931	0,99938	0,9965	0,99958	0,99980	0,99820	0,9928

TABLEAU VII

t \ T° C	705	794	840	905	940	991	1015
10	0,464	0,981	2,412	1,449	1,169	0,844	0,627
20	0,401	0,956	2,767	1,250	0,917	0,602	0,421
30	0,368	0,941	2,998	1,147	0,796	0,483	0,334
40	0,346	0,930	3,174	1,079	0,719	0,430	0,283
50	0,330	0,922	3,318	1,029	0,665	0,385	0,249
60	0,314	0,916	3,439	0,990	0,624	0,353	0,224

à celui que nous avons mis en évidence pour l'alliage Hf-27 Ta. En effet, quelle que soit la teneur en niobium, comprise entre 10 et 50 % pds, la variation de la constante de vitesse en fonction de la température présente un maximum situé entre 900 et 950° C.

Cependant, ces auteurs observent dans tout le domaine de température une cinétique parabolique ; ce n'est pas le cas pour l'alliage étudié.

Les résultats obtenus tendent à prouver que les couches d'oxyde ne présentent aucun caractère protecteur. La vitesse d'oxydation de cet alliage Hf-27 Ta est, dans le domaine de température envisagé, très largement supérieure à celle du hafnium non allié (40, 41).

La très forte oxydabilité de l'alliage est attestée par l'observation d'une surchauffe de l'échantillon lors des premiers stades de l'oxydation. Un tel phénomène a été observé au cours de l'oxydation du niobium (42, 43). Il est difficile de déterminer l'influence de cet échauffement au cours de l'oxydation. Cependant, du fait de son amplitude limitée au cours de nos essais, il n'en sera pas tenu compte. D'autant qu'une étude de chercheurs russes (44) a montré que, dans le cas d'une cinétique parabolique, la loi cinétique n'était pas affectée par le dégagement de chaleur produit par la réaction d'oxydation qui pouvait être considérée comme se déroulant dans des conditions isothermes.

Les résultats cinétiques obtenus au cours de cette étude permettent de distinguer deux domaines différents de température. Un domaine correspondant aux températures inférieures à 850° C pour lesquelles la cinétique d'oxydation est quasiment linéaire ; il est probable que les couches d'oxyde formées dans ces conditions sont très poreuses ou fissurées permettant ainsi une diffusion rapide de l'oxygène. Le rapport de PILLING-BEDWORTH pour le hafnium et le tantale vaut, en effet, respectivement 1,58 et 2,50 ; les contraintes développées dans l'oxyde doivent donc être importantes et susceptibles d'induire une importante fissuration de la couche d'oxyde. Dans ce domaine, la vitesse d'oxydation augmente avec la température.

Au contraire, lorsque la température est supérieure à 850° C, la vitesse d'oxydation diminue lorsque la température augmente, c'est à dire que la diffusion de l'oxygène dans la couche d'oxyde doit être ralentie. Ceci peut être dû à un frittage de la couche d'oxyde devenant ainsi plus protectrice ou à la formation de quantités croissantes d'oxyde mixte diminuant la section de diffusion de l'oxygène.

Afin de confirmer ces schémas réactionnels succincts, il est nécessaire de déterminer la nature, la morphologie et la structure des couches d'oxyde et des différentes phases dont elles peuvent être formées. Ces études permettront également de juger du rôle éventuel de l'azote dont l'influence néfaste a été établie lors de l'oxydation des métaux du groupe IV A (40, 41, 45, 46).

Ces études font l'objet du chapitre suivant.

Au contraire, lorsque la température est supérieure à 850° C, la vitesse d'oxydation diminue lorsque la température augmente, c'est à dire que la diffusion de l'oxygène dans la couche d'oxyde doit être ralentie. Ceci peut être dû à un frittage de la couche d'oxyde devenant ainsi plus protectrice ou à la formation de quantités croissantes d'oxyde mixte diminuant la section de diffusion de l'oxygène.

Afin de confirmer ces schémas réactionnels succincts, il est nécessaire de déterminer la nature, la morphologie et la structure des couches d'oxyde et des différentes phases dont elles peuvent être formées. Ces études permettront également de juger du rôle éventuel de l'azote dont l'influence néfaste a été établie lors de l'oxydation des métaux du groupe IV A (40, 41, 45, 46).

Ces études font l'objet du chapitre suivant.

CHAPITRE IV

ETUDES STRUCTURALES ET MECANISMES DE L'OXYDATION DE L'ALLIAGE Hf-27 Ta

Afin de parfaire l'interprétation des résultats obtenus au cours de l'étude cinétique de l'oxydation de l'alliage Hf-27 Ta, différentes études structurales ont été effectuées. Ces études visaient :

- à déterminer la nature, la morphologie et la structure des couches développées au cours de l'oxydation.
- à caractériser la diffusion de l'oxygène et son influence éventuelle sur l'état structural de l'alliage.
- à étudier les premiers stades de l'oxydation au moyen d'examens de microscopie électronique en transmission.

IV-1- CARACTERISATION DES COUCHES D'OXYDATION

La caractérisation des couches d'oxydation a été effectuée à l'aide :

- d'examens métallographiques et de mesures de microdureté.
- de la microanalyse de rayons X.
- de la diffraction des rayons X.

IV-1-1- *Méthodes expérimentales*

Les examens métallographiques ont été effectués sur des sections perpendiculaires à l'interface métal-oxyde. Les échantillons sont enrobés dans une résine thermodurcissable au cuivre. Le cuivre présent dans la résine conduit à une meilleure adhérence ; de plus, sa dureté est suffisante pour permettre un polissage évitant des retombées de bord trop importantes et facilitant ainsi les observations.

Les mesures de microdureté VICKERS sont effectuées à l'aide du microduromètre REICHERT adaptable au microscope MeF_2. Les empreintes sont effectuées sous une charge de 30 grammes. Afin de transformer correctement les mesures d'empreintes en valeurs de microdureté exprimées en $kg.mm^{-2}$, nous avons, au préalable, déterminé la valeur de l'exposant n de la relation de Meyer reliant la charge au diamètre de l'empreinte. La valeur de n est trouvée égale à 1,78 dans le cas de l'alliage Hf-27 Ta non oxydé.

Les examens de microanalyse des rayons X ont été réalisés à l'aide d'une microsonde électronique CAMECA MS 46*. Ces examens ont porté sur des sections polies des échantillons oxydés. Ils visaient à déterminer la répartition du tantale et du hafnium, notamment au niveau de l'interface métal-oxyde. Compte tenu du fait que le tantale et le hafnium ont des masses atomiques semblables, les corrections d'absorption n'ont pas été effectuées. La tension d'accélération des électrons a été choisie égale à 25 kV au cours de ces essais. Les échantillons reçoivent, avant examen, un dépôt d'or de faible épaisseur, déposé par pulvérisation cathodique.

Les examens de diffraction des rayons X ont été effectués au moyen des appareillages et méthodes précédemment décrits au chapitre II. Ces examens visaient à déterminer la structure des constituants des couches d'oxydation et leur répartition.

L'étude de la répartition en profondeur des composés susceptibles de se former a été réalisée sur des échantillons oxydés aux diverses températures envisagées au cours de notre étude et à 1120° C. Ces derniers échantillons ont été préparés par oxydation dans un four ADAMEL horizontal ; il n'a pas été possible de réaliser un nombre d'essais suffisant pour établir la cinétique d'oxydation à cette température.

L'abrasion progressive de la couche d'oxydation n'a pas pu être controlée par pesée du fait de la fragilité de la couche, notamment au niveau des arêtes, qui, se traduisant par un écaillage parfois important, interdisait des mesures valables. Cette abrasion a, de ce fait, été seule-

* Nous remercions Monsieur AUTEFAGE du Service de Génie Civil de l'INSA de TOULOUSE qui a réalisé ces examens.

ment contrôlée au moyen de mesures mécaniques au palmer dont on peut attendre une précision d'environ 2/100 de mm.

Les couches formées à 790 et 840° C s'étant toujours détachées de l'alliage, seule l'étude de diffraction des rayons X a pu être partiellement effectuée sur ces couches. Les examens ont été effectués sur les faces correspondant aux interfaces oxyde-métal et oxyde-gaz puis sur la couche broyée.

Quelques examens complèmentaires ont été effectués sur des échantillons oxydés dans l'oxygène pur afin de mettre en évidence une éventuelle influence de l'azote.

IV-1-2- *Résultats*

A toutes températures, les couches formées sont blanches et paraissent, sauf à 800 et 840° C, bien adhérentes au métal. Elles présentent toutes une fissuration importante au niveau des arêtes, comme le montre la figure 23 relative à un échantillon oxydé à 705° C pendant une heure.

Mis à part les échantillons oxydés à 800, 840 et 1120° C, les couches d'oxydation sont d'épaisseur régulière, l'interface est rectiligne ; l'aspect général est illustré par la figure 24. Aux grandissements plus élevés, on observe la présence à l'interface métal-oxyde d'une zone sombre d'épaisseur sensiblement régulière (figures 25a, b et c). On note cependant une différence d'aspect en fonction de la température d'oxydation. A 705° C, l'interface est régulier, la zone sombre est très fine (figure 25a) ; à partir de 940° C, l'interface paraît plus irrègulier, la zone sombre est plus épaisse ; il semble que de petits ilôts métalliques soient occlus dans la zone sombre (figure 25 b et c). Un examen après attaque confirme la présence de très fines particules métalliques dans la zone sombre (figure 26).

L'aspect des couches développées à 1120° C est semblable à celui observé précédemment, mais il se caractérise par la présence de fissures

Figure 23 - Fissuration localisée sur les arêtes d'un échantillon oxydé à 705° C pendant une heure. (x 60)

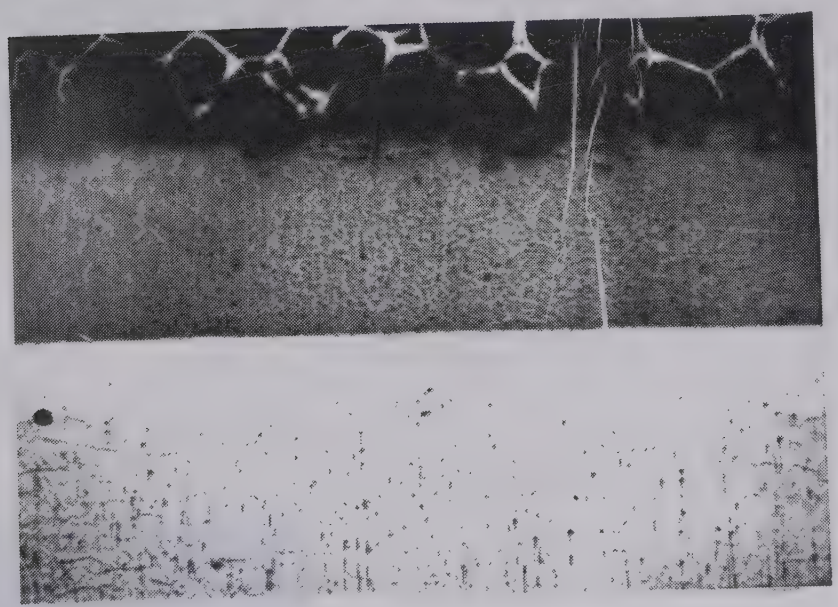
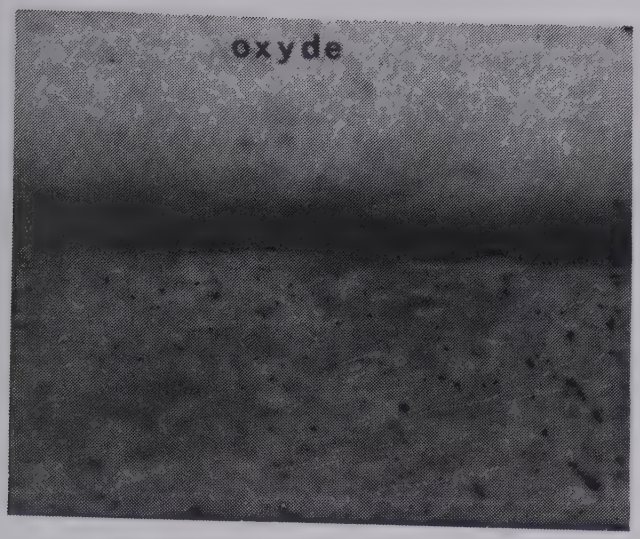
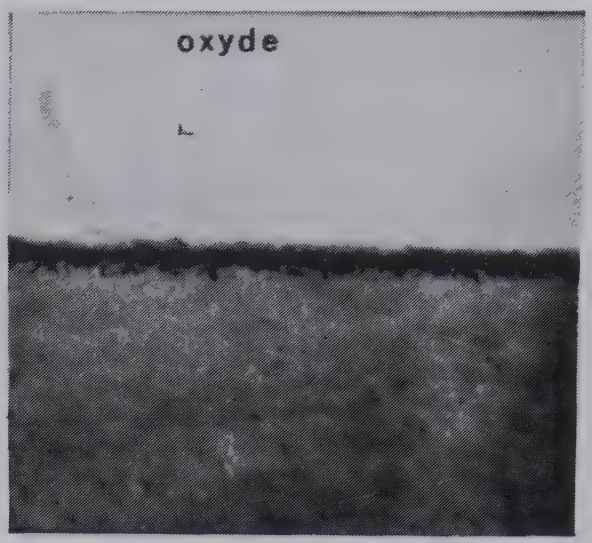


Figure 24 - Aspect général de la couche d'oxydes développée au cours de l'oxydation de l'alliage Hf-27 Ta. (x 120)



(a)



(b)

(c)

Figure 25 - Aspect de l'interface alliage oxyde.

(a) échantillon oxydé à 705° C pendant 60 min. (x 1200)

(b) échantillon oxydé à 940° C pendant 120 min. (x 600)

(c) échantillon oxydé à 1015° C pendant 90 min. (x 1500)

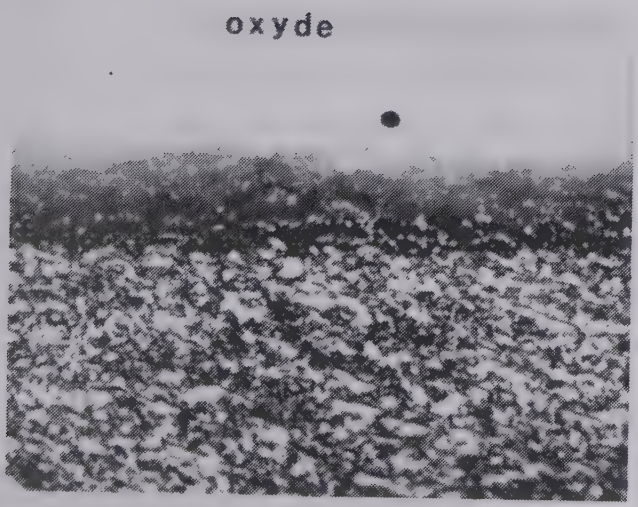


Figure 26 - Aspect de l'interface alliage oxyde après attaque : échantillon oxydé à 1015° C. (x 1500)

même dans les zones éloignées des arêtes de l'échantillon (figure 27). La présence de ces fissures se traduit par un interface ondulé, l'aplomb de chacunes des fissures correspondant à une surépaisseur de la couche. Cette observation permet d'ailleurs de supposer que ces fissures ne sont pas formées lors du refroidissement de l'échantillon, celui-ci étant trop rapide pour permettre la croissance de la couche d'oxyde à l'aplomb des fissures ; on constate de plus que la position de l'interface avant que n'intervienne la fissuration est marquée par des alignements de porosites (figure 28).

Enfin, il faut noter que ces examens métallographiques n'ont pas permis de distinguer la présence de phases différentes dans les couches. Hormis la zone sombre soulignant l'interface métal-oxyde, la teinte des couches est uniforme et blanche. Ceci peut indiquer que les couches sont exclusivement formées d'oxydes, les nitrures de hafnium ou de tantale étant colorés alors que les oxydes HfO_2 et Ta_2O_5 ou l'oxyde mixte sont blancs.

Compte tenu de la faible durée des traitements d'oxydation, il n'a pas été possible de mettre en évidence la présence d'oxygène dissous dans l'alliage sous-jacent à la couche oxydée au moyen des mesures de microdureté. De ce fait, il est possible de considérer que les gains de poids enregistrés au cours de l'étude cinétique sont exclusivement représentatifs de la cinétique de formation de la couche d'oxyde comme nous l'avons fait pour déterminer la variation de surface correspondant à un gain de poids donné.

Par ailleurs, ces examens métallographiques ont permis de mesurer l'épaisseur des couches d'oxyde. Ainsi, il a été possible de tracer, pour la température de 990° C - température à laquelle plusieurs séries d'essais ont été effectuées - la variation de l'épaisseur de la couche en fonction de la racine carrée du temps. Les points obtenus sont situés sur une droite, ce qui confirme que la cinétique d'oxydation de l'alliage est parabolique (figure 29).

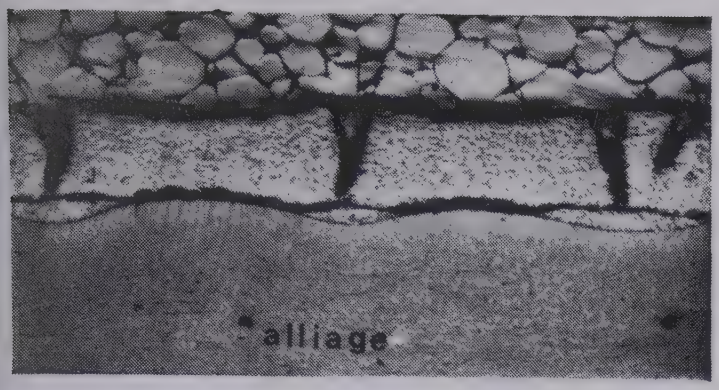


Figure 27 - Aspect de l'interface alliage-oxyde dans le cas d'un échantillon oxydé à 1120° C. (x 60)

Figure 28 - Aspect de l'interface alliage-oxyde dans le cas d'un échantillon à plus fort grandissement. (x 240)

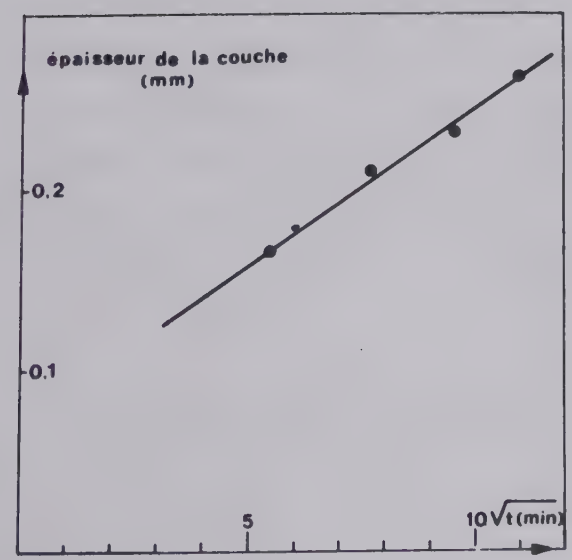


Figure 29 - Variation de l'épaisseur de la couche d'oxyde en fonction de la racine carrée du temps (T = 990° C)

Les examens à la microsonde électronique ont seulement indiqué que la répartition du hafnium et du tantale dans la couche oxydée et dans l'alliage sous-jacent était, quelle que soit la température, identique à celle observée sur un échantillon non oxydé. La résolution n'a pas été suffisante pour étudier avec précision l'interface métal-oxyde.

En revanche, l'étude des couches à l'aide de la diffraction des rayons X a permis de mieux définir la nature et la structure des couches d'oxydation.

Les résultats obtenus conduisent à distinguer deux domaines de température semblables à ceux observés lors de l'étude cinétique. Lorsque la température est inférieure à 850° C, les diagrammes de diffraction sont constitués de deux familles de pics (figure 30). Les pics bien définis peuvent être associés à l'oxyde de tantale Ta_2O_5, les autres larges et mal définis, ne peuvent être attribués à aucun des composés - oxydes, nitrures ou oxynitrures - susceptibles de se former au cours de l'oxydation à l'air de l'alliage étudié. Notamment, les raies caractéristiques de la hafnone monoclinique n'apparaissent pas (ou seulement avec une intensité très faible par rapport aux raies de l'oxyde Ta_2O_5) ; il en est de même de la raie intense de l'oxyde mixte 6 HfO_2 - Ta_2O_5 ou de celle de la hafnone quadratique, situées toutes deux entre les raies $(11\bar{1})$ et (111) de la hafnone monoclinique. Aucune évolution significative n'est mise en évidence en fonction de la profondeur pour les couches formées à 705° C.

Dans le cas des traitements d'oxydation effectués à 795 et 840° C, les couches se détachent facilement et, de ce fait, ne peuvent pas être étudiées dans leur épaisseur. Les diagrammes de diffraction effectués sur les faces internes et externes des couches présentent des caractéristiques identiques à celles décrites précédemment. Par contre, les diagrammes effectués après broyage de la couche sont différents et s'interprètent aisément en considérant qu'il s'agit d'un mélange de hafnone monoclinique et d'oxyde de tantale (figure 31).

On peut donc supposer que la couche est formée d'oxyde de tantale et d'une phase métastable très mal cristallisée de la hafnone. Cette phase

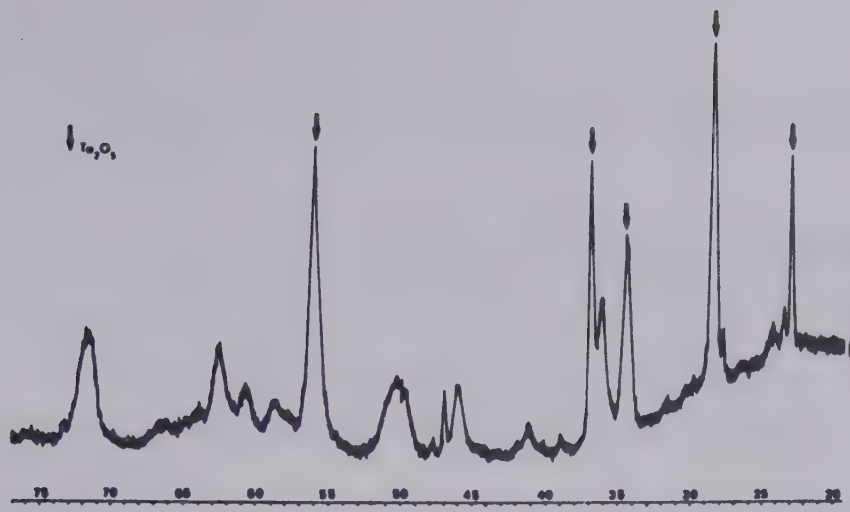


Figure 30 - Diagramme de diffraction X des couches d'oxydes formées à une température inférieure à 850° C. (rayonnement KαCu).

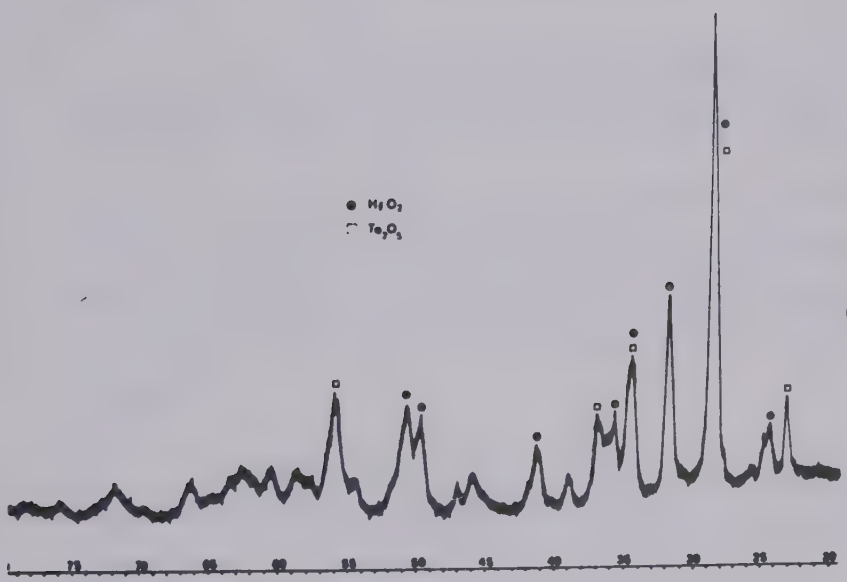


Figure 31 - Diagramme de diffraction X après broyage des couches d'oxydes formées à une température à 850° C. (rayonnement KαCu).

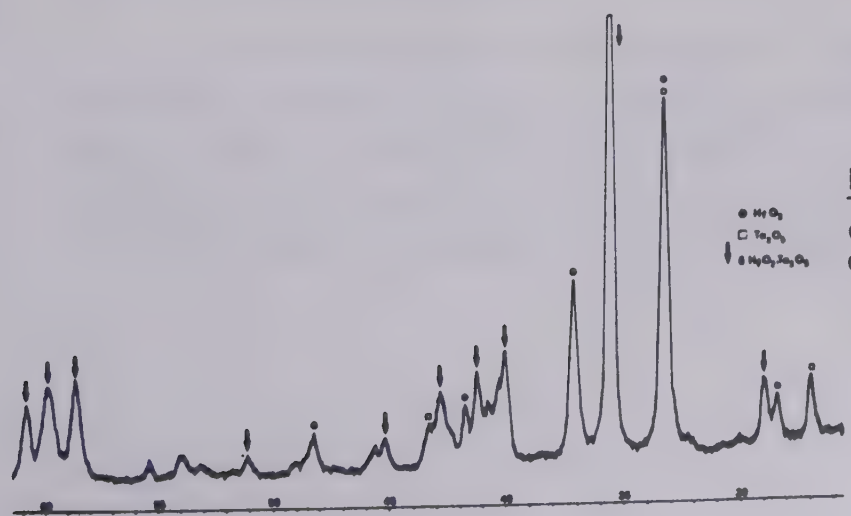


Figure 32 - Diagramme de diffraction X d'une couche d'oxydes formée à 1120° C. (rayonnement KαCo).

métastable se transforme ensuite spontanément par broyage en hafnone monoclinique.

Pour les couches formées à une température supérieure à 850° C, les diagrammes de diffraction font apparaître une quantité croissante de hafnone monoclinique au sein de la couche. Cependant, les diagrammes effectués sur la face externe sont semblables à ceux précédemment observés. Ce n'est qu'au sein de la couche que la présence de hafnone monoclinique est notée.

A ces températures apparaît également un pic de faible intensité qui peut être attribué à l'oxyde mixte ou à la hafnone quadratique métastable.

Les échantillons préparés dans l'oxygène pur à 795 et 1015° C présentent des caractéristiques exactement semblables.

En opposition avec les résultats précédents, les couches formées à 1120° C sont bien cristallisées et constituées de hafnone monoclinique, d'oxyde de tantale et d'oxyde mixte (figure 32) ; l'oxyde mixte est caractérisé par la présence de plusieurs raies de diffraction bien définies et formées.

Ainsi, cette étude a permis de constater que, à toutes températures, les couches d'oxydation formées dans l'air, sont exclusivement constituées d'oxydes dont la cristallinité semble être l'un des facteurs gouvernant la cinétique d'oxydation.

IV-2- DIFFUSION DE L'OXYGENE

Lors des rappels bibliographiques, nous avons signalé que l'ensemble des travaux relatifs à l'oxydation des alliages Hf-27 Ta a montré que les couches d'oxydation étaient formées de plusieurs zones de nature différente. Les observations effectuées au cours de ce travail montrent au contraire que les couches formées sont homogènes.

Compte tenu des différences de durée et de température, il est probable que ces observations divergentes sont liées à l'influence de l'oxygène dissous dans l'alliage.

IV-2-1- *Méthodes expérimentales*

La diffusion de l'oxygène dans l'alliage Hf-27 Ta a été étudiée à l'aide d'échantillons préalablement oxydés puis recuits sous vide secondaire (2.10^{-6} Torr).

L'oxydation des échantillons est effectuée à 700° C, à l'air, selon un processus identique à celui utilisé au cours de l'étude cinétique. Les gains de poids visés correspondent, après homogénéisation, à des concentrations en oxygène comprises entre 5 et 20 atomes %. Deux séries d'échantillons ont été préparées. La première, correspondant à une teneur moyenne d'environ 5 atomes %, a permis d'étudier la pénétration de l'oxygéne dans l'alliage en fonction de la température. Les températures de recuit étaient comprises entre 820 et 1030° C.

La seconde série a été utilisée pour tenter de préparer des solutions solides homogènes à l'aide de recuits de longue durée.

L'ensemble des échantillons ainsi préparés a été ensuite étudié à l'aide des mêmes techniques que celles mises en oeuvre pour l'étude des couches d'oxydes. Chaque échantillon a été examiné à l'aide de ces diverses techniques. La diffraction des rayons X étant effectuée sur une face, à différentes profondeurs atteintes par abrasions successives, l'échantillon est ensuite enrobé en vue des examens métallographiques, des mesures de microdureté et des examens à la microsonde.

IV-2-2- *Résultats*

L'étude effectuée a permis de caractériser, à l'aide des mesures de microdureté, la diffusion de l'oxygène. La figure 33 représente la variation de microdureté en fonction de la distance à l'interface métal-oxyde après un recuit sous vide de 63 heures à 850° C.

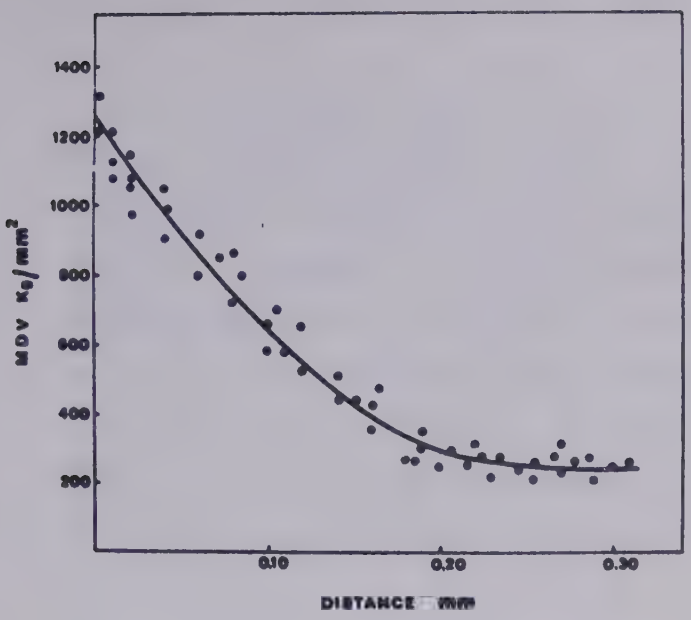


Figure 33 - Variation en microdureté en fonction de la distance à l'interface alliage-oxyde après un recuit de 63 heures à 850° C.

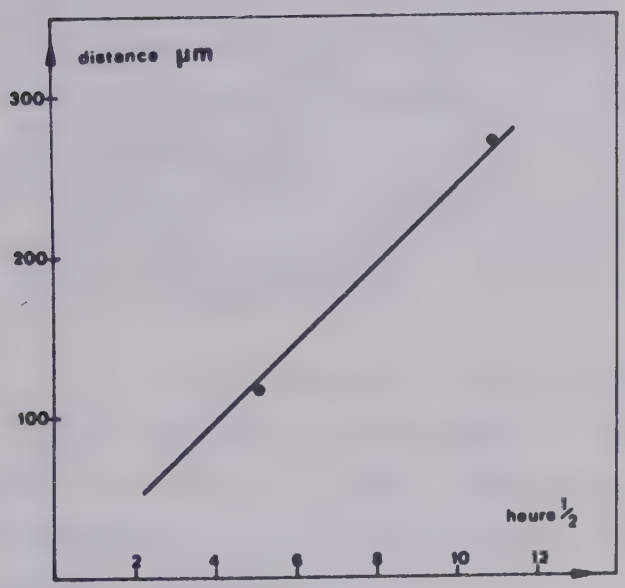


Figure 34 - Variation de la profondeur maximale de pénétration en fonction de la racine carrée du temps

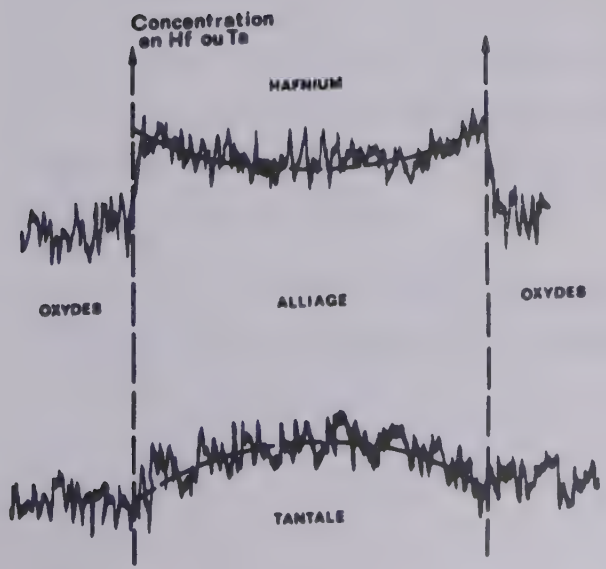


Figure 36 - Variation de concentration en Hf et Ta dans l'alliage après les recuits de diffusion.

Malgré la dispersion des mesures, probablement liée à la finesse de la structure de l'alliage, la forme générale de la courbe est semblable à celles observées dans le cas du zirconium ou du hafnium (45, 46). Cependant, l'alliage étudié est un alliage binaire biphasé dont les deux phases ne dissolvent pas la même quantité d'oxygène. De ce fait, il n'est pas possible d'effectuer une analyse quantitative des résultats obtenus. Toutefois, on peut noter, en dépit du faible nombre d'essais effectués, que la profondeur maximale de pénétration de l'oxygène varie linéairement en fonction de la racine carrée du temps (figure 34).

Les examens métallographiques et l'étude à la microsonde électronique ont en outre permis de montrer que la diffusion de l'oxygène s'accompagne également d'une diffusion de tantale de même sens. Ainsi la figure 35 montre qu'après le traitement de diffusion l'alliage n'est plus homogène. Une structure très fine est observée près de l'interface alliage-oxyde et sur une épaisseur sensiblement égale à celle de la profondeur de pénétration de l'oxygène ; on observe ensuite une structure beaucoup plus grossière.

La microanalyse X permet de montrer que cette évolution est liée à l'existence d'un gradient de concentration en hafnium et tantale dans l'alliage. La figure 36 montre que la diffusion de l'oxygène s'accompagne d'un enrichissement en hafnium au niveau de l'interface métal-oxyde, le tantale étant rejeté vers le centre de l'échantillon.

Ce phénomène est amplifié pour les alliages recuits à plus haute température où une séparation très nette entre des zones riches en tantale et des zones riches en hafnium est observée (figure 37). La microanalyse X a permis de vérifier que les zones riches en tantale sont celles situées au centre de l'échantillon (figure 38). Les analyses conduisent à des valeurs de l'ordre de 90 % en tantale dans les bandes les plus riches en tantale.

Ces résultats indiquent que la diffusion de l'oxygène dans l'alliage Hf-27 Ta s'accompagne également d'une séparation des phases

Figure 35 - Aspect métallographique de l'alliage après un recuit de diffusion de l'oxygène. (x 300)

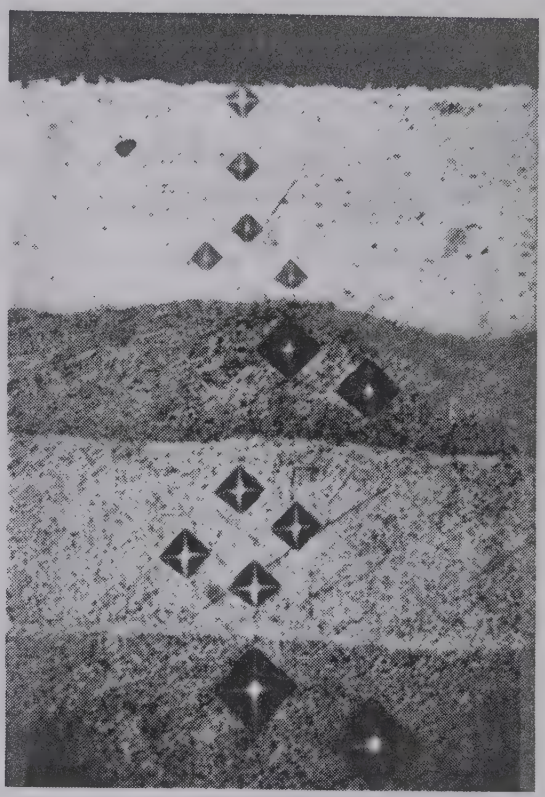


Figure 37 - Aspect métallographique après un recuit de diffusion de l'oxygène de longues durées à 1000° C. (x 450)

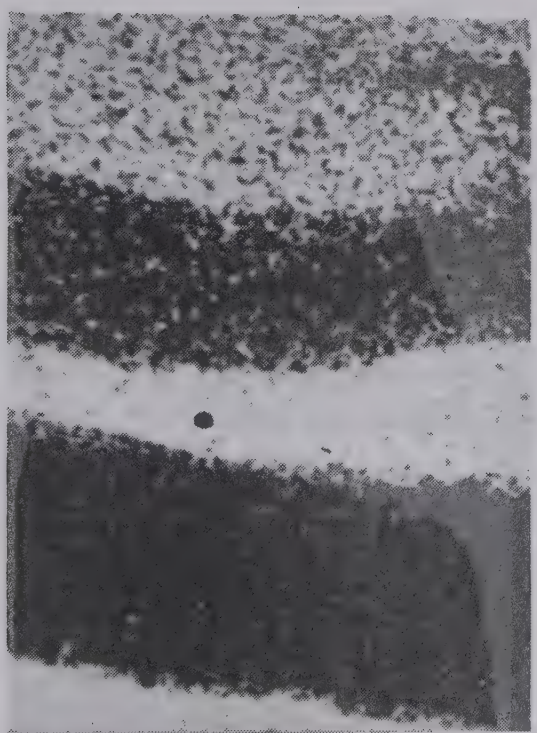


Figure 38 - Image X de la répartition en Ta dans le même échantillon que la figure précédente. (x 500)

riches en Ta et en Hf de l'alliage. Une interprétation détaillée de ces phénomènes demanderait une étude beaucoup plus développée que celle que nous avons effectuée et en premier lieu une connaissance précise du diagramme d'équilibre Hf-Ta-O.

Par ailleurs, les phénomènes observés n'ont pas permis la préparation de solution solide homogène. De ce fait, l'étude des échantillons par diffraction des rayons X n'a pu conduire à aucun résultat définitif.

Signalons enfin qu'après le recuit de diffusion, les couches d'oxyde sont noires ; ceci traduit le caractère non stoechiomètrique de l'oxyde HfO_2 contenu dans ces couches. L'examen métallographique des couches d'oxyde montre une évolution importante de la structure (figure 35) ; l'interface métal-oxyde paraît souligné par une couche assez fine d'oxyde HfO_2. Cependant, le pouvoir de résolution de la microsonde électronique était trop faible pour confirmer la présence de ségrégations au sein des couches d'oxydes après recuit.

IV-3- OXYDATION DES LAMES MINCES

Afin de complèter l'étude structurale de l'oxydation de l'alliage Hf-27 Ta, nous avons tenté de préparer des lames minces d'alliage Hf-27 Ta et d'étudier en microscopie électronique par transmission leur oxydation.

IV-3-1- *Méthodes expérimentales*

Les lames minces ont été préparées à partir d'échantillons ayant subi la même préparation que ceux utilisés lors de l'étude cinétique.

L'obtention de lames minces a présenté de sérieuses difficultés. Après avoir essayé différentes méthodes (polissage par jet, amincissement ionique) sans succès, il a été nécessaire de recourir à la technique dite "de la fenêtre". Cependant, cette méthode présente l'inconvénient de conduire à des lames minces de faibles dimensions.

Le bain de polissage est une solution à 6 % en volume d'acide sulfurique dans le méthanol. La tension de dissolution, déterminée d'après le tracé de la courbe I = f(V), est comprise entre 6 et 8 Volts. La température est maintenue à - 30° C. Cette dernière condition n'a pas permis de réaliser les amincissements à l'aide de l'appareil de polissage par jet STRUERS-TENUPOL ; elle est cependant très critique car elle permet d'assurer une vitesse d'attaque à peu près identique des deux phases de l'alliage.

L'oxydation est étudiée "in situ" dans le microscope électronique à l'aide d'un porte-objet chauffant permettant d'atteindre une température maximale de 1000° C. Cependant, nous avons préféré limiter la température d'essai à 800° C afin d'assurer une durée de vie suffisante pour l'élément chauffant du porte-objet.

La pression dans la colonne du microscope est de l'ordre de 10^{-4} Torr ; de plus un dispositif d'anticontamination à azote liquide permet de supposer qu'aucune trace de vapeur d'eau ne doit être présente au niveau de l'échantillon.

IV-3-2- *Résultats*

La figure 39 représente la structure d'un échantillon avant oxydation ; elle est régulière et caractérisée par une taille de grain très faible de l'ordre de 0,5 µm. Les grains correspondant à la phase riche en tantale sont généralement les plus sombres ; ils semblent souvent légèrement plus épais que les grains de la phase riche en hafnium.

Lorsque la température est inférieure à 700° C on ne note pas, pour les durées envisagées au cours de cette étude, dans tous les cas inférieurs à 1 heure, de modification de l'état structural des échantillons ; il n'est pas possible de déceler la formation d'oxyde.

Aux températures supérieures, la formation d'oxyde est rapidement observée. Cependant, cette formation d'oxyde s'accompagne d'un important noircissement qui empêche toute observation structurale fine.

Figure 39 - Aspect structural des lames minces d'alliage Hf-27 Ta avant oxydation. (x 66900)

Figure 42 - Diagramme de diffraction réalisé à partir d'une lame mince d'alliage Hf-27 Ta oxydée.

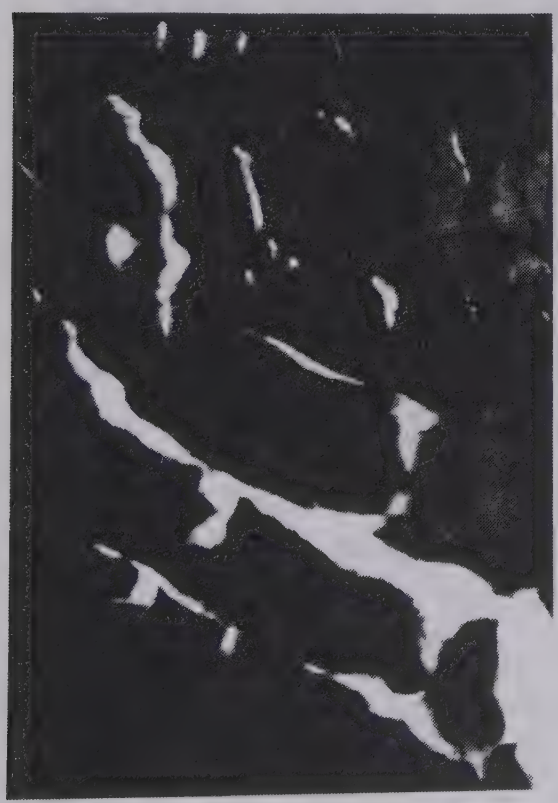


Figure 41 - Aspect d'une lame mince d'alliage Hf-27 Ta au début de l'oxydation à 800° C. (x 49660)

Figure 40 - Aspect d'une lame mince d'alliage Hf-27 Ta après oxydation à 800° C. (x 50600)

Ce noircissement est, dans tous les cas, généralisé à l'ensemble des plages observables de l'échantillon. Il n'a jamais été possible de mettre en évidence des phénomènes de germination au cours de ces essais. Cela est probablement dû à une trop faible taille de grain.

Lorsque la température atteint 800° C, l'oxydation progresse très rapidement et s'accompagne d'une très importante fissuration, ainsi que le montrent les figures 40 et 41. Il semble que la fissuration soit principalement localisée à la phase riche en hafnium (figure 41).

Initialement, cette étude avait été engagée en vue de définir la nature des oxydes formés, leur localisation par rapport aux phases constituant l'alliage, et éventuellement les orientations mutuelles entre les oxydes formés et les phases qui leur servent de substrat. Il s'est avéré que les clichés de diffraction, dont la figure 42 donne un exemple, étaient toujours d'une grande complexité ; de ce fait nous avons dû renoncer à ces études car, compte-tenu de la précision de dépouillement des diagrammes de diffraction électronique, il n'est pas possible d'en effectuer une indexation et une interprétation sure et univoque.

Toutefois, l'observation de l'importante fissuration accompagnant la formation de l'oxyde est une information précieuse, quant à l'interprétation du comportement cinétique de l'alliage étudié.

IV-4- MECANISMES DE L'OXYDATION DE L'ALLIAGE Hf-27 Ta : INTERPRETATION ET DISCUSSION DES RESULTATS.

Avant de discuter les résultats obtenus au cours de ces études structurales et de les comparer à ceux présentés dans d'autres travaux effectués à plus haute température (33 - 35), il convient d'analyser le rôle éventuel de l'azote.

En premier lieu, nous avons tracé les diagrammes de stabilité Hf-O-N et Ta-O-N à différentes températures. Les grandeurs thermodynami-

ques nécessaires à l'établissement de ces diagrammes ont été calculées, à partir des données indiquées par KNACKE, BARIN et KUBASCHEWSKI (47, 48), pour les réactions suivantes :

$$Hf + O_2 \rightleftharpoons HfO_2$$

$$2\,Hf + N_2 \rightleftharpoons 2\,HfN$$

$$\frac{4}{5}\,Ta + O_2 \rightleftharpoons \frac{2}{5}\,Ta_2O_5$$

$$2\,Ta + N_2 \rightleftharpoons Ta_2N$$

$$2\,Ta_2N + N_2 \rightleftharpoons 4\,TaN$$

La figure 43 représente la superposition de ces deux diagrammes à 1200° K et fournit une représentation de la stabilité relative des phases susceptibles de se former en fonction des pressions partielles P_{O_2} et P_{N_2} d'oxygène et d'azote. L'absence de données n'a pas permis de tenir compte de la variation d'activité du hafnium et du tantale dans les solutions solides qu'ils forment ; d'ailleurs cela conduirait seulement à un faible déplacement des frontières parallèlement à elles-mêmes et par suite n'induirait pas de modifications significatives des renseignements déduits de ces diagrammes. Plusieurs droites correspondant à des valeurs croissantes du rapport $\frac{P_{N_2}}{P_{O_2}}$ ont également été tracées.

Ce diagramme montre que la hafnone HfO_2 et l'oxyde Ta_2O_5 sont seuls susceptibles de se former au cours de l'oxydation à l'air des alliages Hf-Ta. La formation de nitrure nécessite un très important accroissement du rapport $\frac{P_{N_2}}{P_{O_2}}$; une telle augmentation peut seulement être observée à l'interface alliage-oxyde en supposant que la pression partielle en oxygène est au plus égale à la pression partielle de dissociation de l'oxyde le moins stable. Or, ceci suppose que la couche d'oxyde formée soit compacte, adhérente et protectrice ; c'est à dire que la cinétique d'oxydation, régie par la diffusion en volume de l'oxygène au sein de la couche, soit parabolique. Les résultats expérimentaux de l'étude cinétique ont montré que ce n'était pas le cas. On peut également noter que ces observations sont toujours valables aux basses pressions et sont donc applicables aux traitements d'oxydation des lames minces.

De plus, il apparaît que le nitrure Ta_2N est celui qui devrait se former le premier si des conditions favorables à la formation des nitrures s'établissaient. De même, on peut également supposer que, dans ce cas, l'oxynitrure TaON serait susceptible de se former ; l'absence de données thermodynamiques relatives à ce composé n'a pas permis de le situer dans le diagramme de stabilité Ta-O-N. De ce fait, au cours de l'analyse des diagrammes de diffraction X, ces deux composés, Ta_2N et TaON, ont été plus particulièrement recherchés, notamment lorsque ces diagrammes étaient effectués sur la face interne des couches détachées ou près de l'interface alliage-oxyde lorsque la couche d'oxyde était progressivement abrasée. En aucun cas, il n'a été possible de mettre ces composés en évidence ; les données utilisées dans cette recherche sont celles des fiches ASTM (49).

Ainsi, il apparaît que les couches d'oxydation se développant sur les alliages Hf-Ta oxydés dans l'air sont, en accord avec les résultats expérimentaux, constituées d'un mélange des oxydes HfO_2 et Ta_2O_5.

Cependant, plusieurs études relatives à l'oxydation du zirconium (45, 50) ou du hafnium (40) ont montré le rôle prépondérant de l'azote dans le processus de dégradation des propriétés protectrices de la couche d'oxyde développée sur ces métaux bien qu'il ne soit pas possible de mettre en évidence, à des concentrations significatives, la présence d'azote dans l'oxyde ou dans le métal.

Néanmoins, il ne semble pas que le comportement de l'alliage étudié puisse être assimilé à celui du zirconium ou du hafnium. En effet, dans le cas de ces métaux, la perte du caractère protecteur - caractérisée par une brusque accélération de la cinétique qui, de parabolique devient linéaire - se produit toujours après une période d'incubation dont la durée est fonction de la température. En outre, aucune modification d'ordre cristallographique de l'oxyde formé ne peut être décelée lors de ce changement de cinétique. La seule modification observée est celle de la stoechiométrie des oxydes qui est mise en évidence par le changement de teintes des couches d'oxyde.

Les phénomènes observés au cours de l'oxydation de l'alliage Hf-27 Ta sont différents : les courbes cinétiques ne présentent aucune singularité, la teinte des couches d'oxyde reste uniformèment blanche. Si aucune différence d'ordre structural n'a pu être décelée entre les échantillons oxydés à l'air et dans l'oxygène pur, en revanche, on constate une influence nette de la cristallinité sur la cinétique d'oxydation ; la formation d'HfO_2 monoclinique coïncide avec l'abaissement de la vitesse d'oxydation observé à partir de 850° C. Ainsi il semble que, à l'inverse des cas du hafnium ou du zirconium non allié, la présence de l'azote n'est pas à l'origine de l'importante oxydabilité de l'alliage étudié.

L'ensemble des résultats obtenus au cours de ce travail tend, au contraire, à prouver que la cristallinité de la couche d'oxyde est un facteur déterminant.

Cet effet n'avait pas été mis en évidence par les travaux antérieurs aux nôtres car ils avaient été effectués à une température très supérieure, pouvant atteindre 2000° C, au regard de 1000° C au maximum dans notre étude. Aux températures envisagées au cours de ces études, il est peu probable qu'un oxyde puisse apparaître sous une forme métastable. De plus, la vitesse de réaction entre les oxydes HfO_2 et Ta_2O_5 est également beaucoup plus rapide ; c'est pourquoi il est probable que les couches d'oxydes sont à ces températures constituées de hafnone monoclinique, d'oxyde Ta_2O_5 et d'oxyde mixte 6 HfO_2 - Ta_2O_5 et non de hafnone métastable quadratique stabilisée par Ta_2O_5 dont l'existence n'a jamais été démontrée. Nous avons signalé au chapitre II que cette ambiguité était dûe au fait que la raie de diffraction la plus intense de l'oxyde mixte était située entre les raies (111) et ($11\bar{1}$) de la hafnone monoclinique.

Par ailleurs, on peut noter que le domaine des températures envisagées au cours de notre travail est beaucoup plus favorable à la formation de phase métastable et que la formation de hafnone quadratique n'a jamais été décelée ; en revanche l'oxyde mixte a pu être décelé sans aucune ambiguité dans les couches d'oxydes formées à 1120° C.

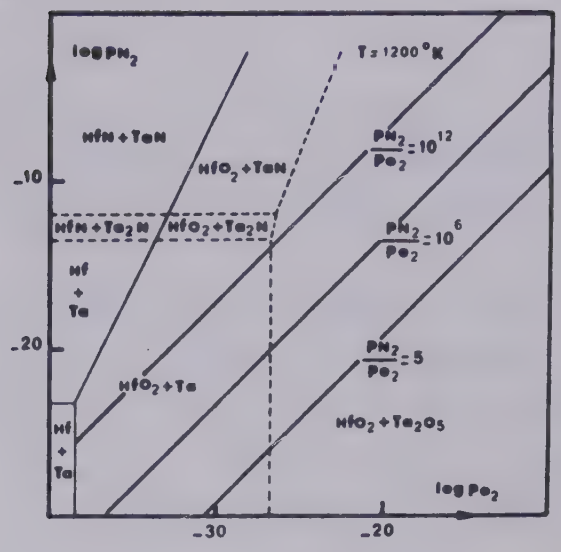
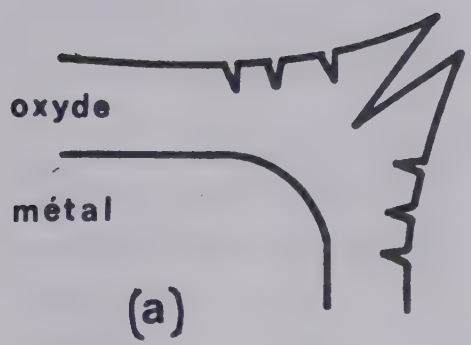


Figure 43 - Superposition des diagrammes de stabilité Hf-O-N et Ta-O-N à 1200° K.



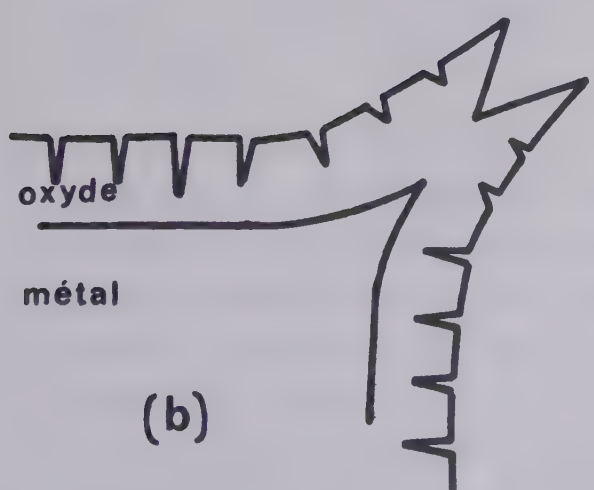


Figure 44 - Schéma montrant l'influence de la déformation du métal au cours de l'oxydation sur l'aspect métallographique au niveau des arêtes de l'échantillon.

(a) en l'absence de déformation.

(b) en présence de déformation.

En réalité, c'est probablement le rôle de la diffusion de l'oxygène au cours de l'oxydation qui est la cause prépondérante des différences observées entre nos travaux et ceux effectués à haute température.

A haute température, on peut supposer que les couches d'oxyde deviennent, par frittage, moins perméables à l'oxygène que les couches formées à plus basse température ; la cinétique controlée par la diffusion de l'oxygène dans ces couches d'oxydes et dans l'alliage sous-jacent sera donc parabolique. De plus, nous avons montré le couplage des diffusions de l'oxygène et du tantale ; l'interface alliage-oxyde s'enrichit en hafnium ; de ce fait la pression partielle en oxygène à l'interface diminue de sorte que seul le hafnium est oxydé ; cela conduit à un interface dentelé avec une meilleure adhérence des couches d'oxyde.

Aux températures que nous avons envisagées, la diffusion de l'oxygène est négligeable ; il ne se forme donc pas de ségrégation, l'interface reste plan et la couche d'oxyde peu adhérente.

Cela est notamment le cas lorsque la température est inférieure à 850° C. La formation de la couche d'oxyde s'accompagne, du fait des valeurs élevées du rapport de Pilling-Bedworth associées aux couples HfO_2/Hf et Ta_2O_5/Ta, de contraintes très élevées. Or, l'alliage étudié possède des caractéristiques mécaniques à haute température bien supérieures à celles du hafnium non allié (35) ; il est de ce fait probable que les contraintes développées dans la couche ne pourront pas se relaxer par fluage de l'alliage.

Ceci est confirmé par les examens métallographiques et l'étude en microscopie électronique en transmission de l'oxydation des lames minces. Les examens métallographiques ont en effet permis de constater une importante fissuration au niveau des arêtes ; l'interface métal-oxyde s'incurve mais reste régulier. Ces observations traduisent bien la présence de fortes contraintes et l'absence de fluage du métal qui, lorsqu'il se produit, conduit à un interface ondulé (45). La figure 44 schématise l'influence du fluage éventuel du substrat sur les déformations observées au niveau des arêtes. L'oxydation des lames minces a également permis de constater que la formation de l'oxyde s'accompagnait d'une forte

fissuration. Une étude similaire effectuée dans le cas du hafnium non allié n'a pas permis de constater un phénomène semblable ; il est probable que la plus faible plasticité de l'alliage Hf-27 Ta est à l'origine de cette fissuration. De plus, il est connu que la plasticité des oxydes dépend des défauts qu'ils contiennent. Dans le cas de la zircone ou de la hafnone notamment, les oxydes noirs non-stoechiomètriques sont beaucoup plus plastiques que les oxydes blancs stoechiomètriques. Or, la présence d'ion Ta^{5+} doit (voir chapitre II) diminuer la concentration en lacunes de HfO_2 - donc sa plasticité - et par suite favoriser sa fissuration.

Il est également probable que les phénomènes observés sur les lames minces ne sont pas strictement représentatifs des mécanismes réactionnels à l'état massif. Ces examens confirment néanmoins la présence de très importantes contraintes au sein des couches d'oxydation.

D'autre part, plus la diffusion de l'oxygène sera facile, - donc la vitesse d'oxydation importante - plus l'instabilité structurale et mécanique de la couche d'oxyde sera sensible ; ceci se traduira, aux températures de 795 et 840° C correspondant aux vitesses d'oxydation les plus élevées, par le décollement des couches d'oxydes.

Du point de vue structural, la compréhension du mécanisme de formation de l'oxyde HfO_2 métastable demanderait une étude plus détaillée. Il conviendrait, en premier lieu, d'essayer de mieux définir la structure de l'oxyde formé ; les phases métastables connues de la hafnone sont cubique ou quadratique ; or, aucune de ces structures ne peut être associée à l'oxyde formé. Il ne semble pas, compte tenu de la très faible intensité de la raie $(11\bar{1})$ de la hafnone monoclinique - lorsqu'elle est identifiable - qu'un effet de texture puisse permettre d'expliquer les observations effectuées. Il serait ensuite nécessaire de bien caractériser les processus élémentaires qui permettent la recristallisation de la hafnone sous l'influence du broyage.

Dans la mesure où, d'après les résultats expérimentaux, la formation de hafnone monoclinique conditionne la diminution de vitesse d'oxyda-

tion observée à partir de 900° C, ce fait permettrait surement une meilleure compréhension des phénomènes observés.

Cependant, cette diminution de vitesse peut avoir d'autres causes. En effet, l'examen micrographique des couches d'oxyde a montré que l'interface alliage-oxyde commence à être un peu moins régulier à partir de 900° C. Ceci est probablement dû à l'intervention de la diffusion de l'oxygène dans l'alliage selon un mécanisme semblable à celui décrit précédemment pour les couches formées à plus haute température. De plus, l'irrègularité de l'interface alliage-oxyde permet une meilleure adhésion, par un effet de frettage, des couches d'oxydation sur l'alliage. Enfin, la température s'élevant, la plasticité de l'alliage augmente ; l'alliage peut en se déformant absorber une partie des contraintes, la couche d'oxyde devient de ce fait plus protectrice, ce qui entraine une diminution de la vitesse d'oxydation.

La formation d'oxyde mixte ne semble pas jouer de rôle important dans le domaine de température envisagé. La quantité d'oxyde mixte ne devient notable dans les couches d'oxydation qu'à partir d'une température supérieure à 1100° C. Dans ce cas la couche d'oxydation présente une fissuration macroscopique qui n'est plus seulement limitée aux arêtes de l'échantillon. Cette fissuration est probablement liée à la déformation de l'alliage par fluage, les ondulations qui accompagnent cette fissuration sont en effet caractéristiques de ce phenomène (45). Cette observation semble donc confirmer que la diminution de vitesse est liée à la relaxation des contraintes par fluage de l'alliage.

Naturellement, ce domaine d'oxydation a vitesse décroissante en fonction de la température est d'étendue limitée. La vitesse d'oxydation doit à nouveau croître à partir de 1150 - 1250° C. Il est probable que, en accord avec la cinétique parabolique observée par d'autres auteurs (33 - 35), la diffusion de l'oxygène dans l'oxyde et dans l'alliage devient alors le phénomène prépondérant.

Dans le domaine de température étudié dans notre travail, il apparaît que des phénomènes d'origine et d'influence différentes interviennent. Il semble que les contraintes associées à la formation des couches d'oxyde jouent un rôle prépondérant lié d'une part à la diffusion de l'oxygène dans la couche d'oxyde, d'autre part à la plasticité relative de l'oxyde et de l'alliage.

C O N C L U S I O N S

Initialement engagé en vue de définir les causes et les mécanismes du comportement prometteur de l'alliage Hf-27 Ta en atmosphère oxydante aux températures supérieures à 1200° C, le présent travail a permis de constater que cet alliage offrait une très mauvaise résistance à l'oxydation aux températures envisagées comprises entre 700 et 1000° C environ.

Du point de vue cinétique, le comportement de l'alliage est complexe ; notamment, la variation de la vitesse d'oxydation en fonction de la température est caractérisée par la présence d'un maximum très prononcé atteint pour une température d'environ 850° C. La cinétique d'oxydation peut être représentée par une loi-puissance $\Delta m^n = kt$ dont l'exposant n varie avec la température. Les valeurs les plus faibles correspondant au maximum de la vitesse d'oxydation sont proches de l'unité ; une cinétique parabolique ($n \simeq 2$) est au contraire observée lorsque la température augmente.

Du point de vue structural, notre étude révèle que la cristallinité des couches d'oxyde semble jouer un rôle prépondérant. L'évolution structurale des couches d'oxydes en fonction de la température montre en effet que lorsque la température est inférieure à 850° C les couches d'oxydes sont constituées d'un mélange d'oxyde Ta_2O_5 bien cristallisé et d'oxyde HfO_2 métastable mal cristallisé. La décroissance de la vitesse d'oxydation à partir de 850° C semble liée à la cristallisation progressive de la hafnone.

En accord avec l'étude du système HfO_2 - Ta_2O_5 que nous avons effectuée préalablement, il n'apparaît pas que la formation de l'oxyde mixte 6 HfO_2 - Ta_2O_5 dont nous avons confirmé l'existence, puisse jouer un rôle appréciable dans le domaine des températures envisagées.

Il n'en est pas de même de la diffusion de l'oxygène. Son couplage avec une diffusion de tantale et de hafnium semble être responsable de l'évolution structurale de l'interface oxyde-alliage et par suite de la meilleure adhérence des couches d'oxydes. Une compréhension plus détaillée des phénomènes liés à la diffusion de l'oxygène ne pourra pas être obtenue sans une connaissance approfondie du diagramme de phase Hf-Ta-O.

Enfin, notre étude a permis de montrer, une fois encore, le rôle capital des contraintes accompagnant la formation des couches d'oxydes. L'étude de l'oxydation de lames minces de l'alliage Hf-27 Ta a permis de constater que la formation de l'oxyde conduit à une importante fissuration qui est vraisemblablement la cause de la mauvaise tenue de l'alliage étudié.

Cette fissuration peut elle-même être dûe à une trop faible plasticité des couches d'oxydes. Il ne semble pas que, contrairement au cas du hafnium non allié, l'azote de l'air soit responsable de la fragilité des couches d'oxyde. En revanche, il est possible que les ions Ta^{5+} dissous dans la hafnone, stable ou métastable soient, du fait de la diminution de la concentration en lacunes qu'ils imposent, responsables de la faible plasticité des couches d'oxydes.

Ainsi, contrairement à l'esprit de l'approche de WAGNER-HAUFFE - qui attribue un effet bénéfique aux éléments abaissant la concentration en défauts ponctuels - les éléments générateurs de lacunes pourraient, en améliorant la plasticité des couches d'oxydes, conduire à des alliages offrant une meilleure résistance à l'oxydation. Compte tenu des résultats obtenus au Laboratoire dans ce sens il conviendrait peut-être d'envisager l'élaboration et l'étude d'alliages Hf-Ta-Cu.

REFERENCES

(1) D.K. DEARDORFF, H. KATO, Trans. AIME, 215 (1959) 876 - 77.

(2) P.A. ROMANS, O.G. PAASCHE, H. KATO, J. Less Common Metals, 8 (1965) 213 - 215.

(3) D.K. DEARDORFF, E.T. HAYES, Trans. AIME, 206 (1956) 509 - 512.

(4) M.P. KRUG, B.E. DAVIS, J. Less Common Metals 22 (1970) 363 - 66.

(5) A. TAYLOR, N.J. DOYLE, B.J. KAGLE, J. Less Common Metals, 3 (1961) 265 - 280.

(6) R.W. CARPENTER, C.T. LIU, P.G. MARDON, Met. Trans. 2 (1971) 125 - 131.

(7) R.F. DOMAGALA, R. RUH, Trans. ASM, 58 (1965) 164 - 175.

(8) D.A. VAUGAN, O.N. STEWARD, C.M. SCHWARTZ, Trans. AIME, 221 (1961) 937 - 946.

(9) A.L. BROWMAN, J. Phys. Chem. USA, 65 (1961) 1596 - 1598.

(10) L.L. ODEN, D.K. DEARDORFF, M.I. COPELAND, H. KATO, U.S. B.M., RI-6521 (1964).

(11) V.N. SVECHNIKOV, A.K. SHURIN, S.P. DIMITRIVEVA, J. Ukranian Acad. Sci. 19 (1964) 206 - 211.

(12) L. KAUFMAN, H. BERNSTEIN, Computer Calculation of Phase Diagrams, Academic Press, New-York (1970).

(13) E. RUDY, P. STECHER, J. Less. Common Metals, 5 (1963) 78 - 79.

(14) G.I. RUDA, V.V. VAVILOVA, I.L. KORNILOV, FYKIN L.E., PANTELEEV L.D. Izv. Akad. Nank SSSR, Neorg. Mater., 12 (1976) 461 - 463.

(15) R. RUH, V.A. PATEL, J. Amer. Gram. Soc. 56 (1973) 605 - 607.

(16) T. DAGERHAMM, Acta. Chem. Scand. 15 (1961) 214 - 215.

(17) M.D. SILVER, P.A. FARRAR, K.L. KOMAREK, Trans. AIME 227 (1963) 876 - 884.

(18) G.P. SHVOKIN, P.V. GEL'D, S.I. ALVAMOSKIĬ, N.V. BAUSOVA, Tr. Inst. Khim. Akad. Nauk. SSSR, Vral. Filial 17 (1970) 34 - 37.

(19) J.G. GODWIN, H.E. TROUT Jr., Trans. ASM 59 (1966) 384 - 397.

(20) R.L. STRAW, N.S. STOLOFF, Met. Trans. 7A (1976) 312 - 314.

(21) J. ADAM, M.D. ROGERS, Acta Crystallogr. 12 (1959) 951.

(22) R. RUH, H.J. GARRETT, R.F. DOMAGALA, N.M. TALLAN, J. Amer. Ceram. Soc. 51 (1968) 23 - 27.

(23) D.R. WILDER, J.D. BUCKLEY, D.W. STACY, J.K. JOHNSTONE, Colloque International du C.N.R.S. n° 205 (1971) 335 - 345.

(24) C.E. CURTIS, L.M. DONEY, J.R. JOHNSON, J. Amer. Gram. Soc. 48 (1954) 458 - 465.

(25) E. GEBHARDT, H.D. SEGHEZZI, Z. Metallk. 50 (1959) 521 - 524.

(26) E. GEBHARDT, H.D. SEGHEZZI, 3° Plansee Proceeding (1958) 280 - 290.

(27) P. KOFSTAD, J. Less. Common Metals 7 (1964) 241.

(28) A. REISMAN, F. HOLTZBERG, High Temperature Oxydes. Vol. II, édité par ALLPER A.M., Academic Press, New-York (1970).

(29) K. LEHOVEC, J. Less. Common. Metals., 7 (1964) 337 - 410.

(30) P. KOFSTAD, J. Inst. Metals 91 (1962 - 63), 209 - 216.

(31) R.J. VAN THYNE, Development of oxydation resistant hafnium-alloys - IIT-RI-B6040-6, Juillet 1966 (AD 489213).

(32) F.L. CHAN, G.G. JOHNSON, X-ray diffraction study of new hafnium compounds, Develop. Appl. Spectrosc. 10 (1972) 307 - 329.

(33) K. MARNOCH, J. of Metals 17 (1965) 1225 - 1231.

(34) J.B. BERKOWITZ-MATTUCK, L. KAUFMAN, E.V. CLOUGHERTY, R. HOPPER, Trans. AIME 239 (1967) 750 - 753.

(35) J.P. HOWELL, PhD Thesis North Carolina State University (1971) N 72 25524.

(36) P. KOFSTAD, I. KVERNES, 6° Plansee Seminar Proceeding (1968) 291-316.

(37) C.T. LYNCH, Handbook of materials science, vol. I, CRC Press, Cleveland (1974).

(38) P. KOFSTAD, High Temperature oxydation of metals, John Wiley, New-York (1966).

(39) F.A. KRÖGER, The Chemistry of imperfect Crystals, North-Holland Publ., Amsterdam (1977).

(40) B. PIERAGGI, Thèse 3° Cycle (1971) Toulouse.

(41) B. PIERAGGI, F. DABOSI, J. Nucl. Mat. 46 (1973) 183 - 191.

(42) J.S. SHEASBY, J. Electrochem. Soc. 115 (1968) 695 - 699.

(43) J.S. SHEABEY, AGARD Conference proceedings n° 52 (1970).

(44) A.D. ALDUSHIN, E.A. NEKRASOV, Y.M. MAKSIMOV, Izv. Akad Nauk SSSR Met. (1977) 121 - 125.

(45) J. BENARD, L'oxydation des métaux, Gauthier-Villars (Paris) 1964.

(46) P. KOFSTAD, High Temperature oxidation of metal and alloys. John Wiley, New-York (1965).

(47) I. BARIN, O. KNACKE, Thermochemical properties of inorganic substance, Springer (Berlin) 1973.

(48) I. BARIN, O. KNACKE, O. KUBASCHEWSKI, Thermochemical properties of inorganic substances - supplement - Springer (Berlin) 1977.

(49) ASTM Powder Diffraction file (1977) fiches 27-1447, 26-985, 20-1935.

(50) J. DEBUIGNE, Thèse (Paris) 1966.

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
DE TOULOUSE

D E C I S I O N

Le Président de l'Institut National Polytechnique de TOULOUSE

VU les dispositions de l'article 10 de l'arrêté du 16 avril 1974 sur le DOCTORAT DE TROISIEME CYCLE

VU le rapport de thèse établi par un des membres du jury

AUTORISE Monsieur NOGUERA Hermès

à présenter une thèse en soutenance pour l'obtention du grade de DOCTEUR de TROISIEME CYCLE devant un jury composé de :

M. DABOSI, professeur à l'I.N.P.T — Président

M. COLSON, professeur à la Faculté des Sciences de Dijon
M. CONSTANT, Maître de Conférences à l'I.N.P.T.
M. DEBUIGNE, professeur à l'INSA de RENNES
— Membres

A TOULOUSE, le 25 janvier 1979
Le Président de l'I.N.P.T.

Professeur G. MONTEL